

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Estudo dos Processos Químicos Envolvidos no Amarelecimento/Avermelhamento de Materiais de PVC/PUR

Tese de Mestrado

de

Maria Areias Ribeiro Letra Afonso

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

**TMG Automotive - Tecidos plastificados e outros revestimentos para a
indústria automóvel, S.A.**



Orientador na FEUP: Professora Margarida Bastos

Orientador na TMG Automotive: Engenheira Isabel Dias



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Fevereiro de 2015

Agradecimentos

À Professora Margarida Bastos, orientadora na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, por toda a orientação e ajuda prestada na realização desta dissertação.

À Engenheira Elizabete Pinho, diretora do departamento de Investigação, Desenvolvimento e Inovação da TMG Automotive, pela oportunidade de realizar o estágio nesta empresa.

À Engenheira Isabel Dias, orientadora na empresa, por todos os conhecimentos transmitidos, todo o apoio e toda a dedicação demonstrada.

Ao Professor Adélio Mendes por toda a orientação dada durante o semestre e por toda a disponibilidade para ajudar quando foi preciso.

Ao Doutor César Águia por todo o apoio, por todos os conselhos e simpatia que prestou durante este estágio.

À Joana Ângelo pelo incansável apoio na realização de novos testes mesmo que os resultados não tenham sido os melhores.

Ao Engenheiro Luís Filipe Silva, Engenheiro Valério, Glória Silva, Ana Costa, Ana Maria, Sónia, Engenheira Alexandrina, ao Grupo PVC e aos restantes funcionários da TMG Automotive por toda a ajuda, conhecimentos transmitidos e por todo o apoio durante este estágio.

À Flávia Lobo, colega de estágio por toda a ajuda e amizade demonstrada.

Aos meus pais, António Afonso e Fernanda Ribeiro, pelos princípios, pelo apoio incondicional e por nunca me terem deixado duvidar de mim própria durante este estágio e durante todo o curso. Ao meu irmão, João Afonso, que mesmo estando fora nestes últimos tempos esteve sempre presente.

Aos meus amigos, Alberta Mendes, Margarida Santos, Inês Guimarães, Sérgio Amado, Tiago Andrade, Luís Gonçalves, Gonçalo Santos, Ana Rita Campos, Guaicaipuro Neves, João Guilherme Regado e Ana Capitão pelo apoio incondicional e por saberem sempre o que dizer.

Aos meus tios Fátima Afonso e Manuel Martins, e à minha prima, Catarina Martins, por me terem recebido durante este estágio e por me terem feito sentir em casa. Ao meu tio António Sérgio Ribeiro por me receber no início da minha vida académica.

A todos Muito Obrigada!

Resumo

A presente dissertação teve como objetivo estudar os fenómenos que provocam o amarelecimento/avermelhamento dos materiais de PVC utilizados nos interiores de automóveis. Esta descoloração está associada a reações de oxidação dos compostos fenólicos presentes na formulação dos materiais poliméricos.

Numa primeira fase estudou-se a reatividade de alguns antioxidantes fenólicos. Foi feito um estudo aprofundado dos possíveis compostos formados que podem provocar o amarelecimento/avermelhamento devido a alterações químicas nos compostos iniciais.

Pelas análises de FT-IR confirmou-se que o problema do amarelecimento está relacionado com a oxidação de antioxidantes fenólicos e quanto ao avermelhamento esta técnica não permitiu obter resultados.

Foi possível confirmar o mecanismo de reação proposto (*gas fading*) através da identificação de novos compostos formados, utilizando a técnica de ^1H RMN.

Este projeto permitiu à empresa implementar novos métodos de ensaio para estudar a alteração de cor em materiais de PVC/PUR.

Foi ainda feita uma alteração à formulação de um material da TMG Automotive com problemas de avermelhamento através da diminuição do teor de antioxidante fenólico.

Palavras Chave (Tema): Compostos Fenólicos, Avermelhamento, Oxidação, Antioxidantes, PVC

Abstract

The present thesis had as goal the study of the phenomena that induce the yellowing/pinking of PVC materials used in car interiors. This discoloration is related with oxidation reactions of phenolic compounds present in the formulation of polymeric materials.

At an early stage it was studied the reactivity of some phenolic antioxidant agents. A deep study was made about the possible originated compounds that could cause the yellowing/pinking through chemical reactions of the original compounds.

Using the FT-IR analysis it was confirmed that the yellowing problem is related with the phenolic antioxidants oxidation and about the pinking effect it was not possible to obtain results by this technique.

It was possible to confirm the proposed reaction mechanism (gas fading) by the identification of newly formed compounds using the ^1H RMN technique.

This project allowed the company to implement new test methods in order to study the color changes in PVC/PUR materials.

A change in the formulation of a product of TMG Automotive with pinking problems was made by the phenolic antioxidant concentration decrease.

Keywords (Subject): Phenolic Compounds, Pinking, Oxidation, Antioxidants, PVC

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Assinar e datar

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	3
1.3	Contributos do Trabalho	4
1.4	Organização da Tese	4
2	Estado da Arte	6
2.1	Processo de fabrico dos materiais à base de PVC	6
2.2	Estabilizantes - Constituição	8
2.2.1	Antioxidantes	9
2.2.2	Compostos Fenólicos	10
2.3	Mecanismos de Reação dos Compostos Fenólicos	10
2.4	Influência dos poluentes atmosféricos - NO/NO ₂	12
2.4.1	Mecanismo de reação com os poluentes atmosféricos	12
2.5	Alcalinidade.....	13
2.6	Importância da Radiação Solar.....	13
3	Materiais e Métodos.....	14
3.1	Testes Laboratoriais	14
3.1.1	Método para avaliar reatividade de antioxidantes	14
3.1.2	TMG 332.....	15
3.1.3	TMG 339/B.....	16
3.1.4	TMG 340.....	16
3.1.5	Método em meio aquoso para identificação do potencial de descoloração de materiais	16
3.1.6	Método para deteção de compostos fenólicos	18
3.2	Técnicas de Caraterização.....	18
3.2.1	Espectrofotometria - Medição de cor	18

3.2.2	Espetroscopia no Infravermelho	20
3.2.3	Espetrometria de Ressonância Magnética Nuclear, RMN.....	21
4	Resultados e Discussão	22
4.1	Estudos realizados com antioxidantes - avaliação da alteração de cor	22
4.1.1	Câmara de fornecimento de NO/NO ₂ em contínuo	27
4.1.2	Espetroscopia no Infravermelho	27
4.1.3	Espetrometria de Ressonância Magnética Nuclear, RMN.....	31
4.2	Amarelecimento/Avermelhamento num material Garmex	37
4.3	Desenvolvimento de novos métodos de ensaio	40
4.3.1	Desenvolvimento dum método em meio aquoso para identificação do potencial de descoloração de materiais	40
4.3.2	Método para a deteção de compostos fenólicos	42
4.4	Estudo da influência das amins das lacas no amarelecimento/avermelhamento	43
4.4.1	Material de recobrimento de PVC	43
4.4.2	Material final de PVC	44
5	Conclusões.....	45
6	Avaliação do Trabalho Realizado.....	46
6.1	Objetivos Alcançados.....	46
6.2	Outros Trabalhos Realizados	46
6.3	Propostas para o trabalho no Futuro.....	46
6.4	Apreciação Final do trabalho realizado.....	47
	Referências	48
	Anexo 1 Determinação da quantidade mássica de antioxidante através da estequiometria de reação proposta com o NO ₂	51
	Anexo 2 Espetroscopia no Infravermelho (FT-IR).....	53
	Anexo 3 Dabco 33-LV	58
	Anexo 4 Método ISO 105 X-18	59

Índice de Figuras

Figura 1. a) Estrutura molecular do cloreto de vinilo; b) Estrutura molecular do PVC (adaptado de [2])	1
Figura 2. Imagem microscópia das duas camadas de um material Garmex.	2
Figura 3. Interior de um automóvel que sofreu descoloração.....	2
Figura 4. Esquema de recobrimento por faca (knife coating).(adaptado de [10])	7
Figura 5. Gama de Temperaturas de ação para cada tipo de estabilizante. (adaptado de [12])	8
Figura 6. Representação Esquemática do efeito do Estabilizante em função da concentração. (adaptado de [11])	9
Figura 7. Estrutura do fenol impedido. (adaptado de [13])	10
Figura 8. Mecanismo reacional de estabilização de radicais recorrendo a compostos fenólicos. (adaptado de [11])	10
Figura 9. Mecanismo reacional proposto após a formação do dímero. (adaptado de [11])	11
Figura 10. Mecanismo de Reação proposto na literatura para a oxidação dos compostos fenólicos com NO ₂ . (adaptado de [12]).....	13
Figura 11. Mecanismo proposto para o avermelhamento dos materiais de PVC.	14
Figura 12. Imagem do ensaio laboratorial dos antioxidantes.....	15
Figura 13. Frasco e provetes utilizados no ensaio laboratorial TMG 332.	15
Figura 14. Esquema laboratorial do método de avermelhamento em solução aquosa.	17
Figura 15. Instalação experimental do método em solução aquosa.	17
Figura 16. Mecanismo de reação proposto para a deteção de compostos fenólicos. (adaptado de [21]).....	18
Figura 17. Diagrama de cores utilizado no método de CIELab.(adaptado de [23]).....	19
Figura 18. Estruturas moleculares de: A - Songnox e Irganox 1010; B - Songnox e Irganox 3114 e C - Songnox 1790.	23
Figura 19. Songnox 1010 + NO _x - após 16 horas. Cor: amarelo.	24
Figura 20. Songnox 1010 + NO _x + Dabco - após 16 horas. Cor: Vermelho.	24
Figura 21. Songnox 1010 + NO _x - após 6 horas ao sol. Cor: Branco.	24
Figura 22. Songnox 1010 + NO _x + Dabco - após 6 horas ao sol. Cor: Amarelo.	24

Figura 23. Irganox 3114 + NO _x - após 16 horas. Cor: amarelo.	25
Figura 24. Irganox 3114 + NO _x + Dabco - após 16 horas. Cor: azul esverdeado.	25
Figura 25. Irganox 3114 + NO _x - após 6 horas ao sol. Cor: branco.	25
Figura 26. Irganox 3114 + NO _x + Dabco - após 6 horas ao sol. Cor: amarelo.	25
Figura 27. Songnox 1790 + NO _x - após 16 horas. Cor: amarelo.	26
Figura 28. Songnox 1790 + NO _x + Dabco - após 16 horas. Cor: amarelo pálido.	26
Figura 29. Songnox 1790 + NO _x - após 6 horas ao sol. Cor: branco.	26
Figura 30. Songnox 1790 + NO _x + Dabco - após 6 horas ao sol. Cor: castanho claro.	26
Figura 31. Espectros de FT-IR do Songnox 1010 puro e do Songnox 1010 após reação com NO ₂	28
Figura 32. Zona da impressão digital dos espectros do Songnox 1010 puro e do Songnox 1010 que reagiu com o NO ₂	28
Figura 33. Estrutura provável para o composto formado pela reação do antioxidante Songnox 1010 com o NO ₂	29
Figura 34. Espectros de FT-IR do Songnox 1010 puro e do Songnox 1010 que reagiu com o NO ₂ após aplicação do tratamento de segundas derivadas.	30
Figura 35. Espectros de FT-IR do Songnox 1010 puro, do Songnox 1010+NO _x e do Songnox 1010+NO _x +Dabco 33-LV.	31
Figura 36. Espectro de ¹ H RMN do Irganox 1010 puro e respetiva ampliação entre 3,0-2,5 ppm.	32
Figura 37. Numeração dos tipos de hidrogénios do Irganox 1010.	32
Figura 38. Possíveis compostos formados pela reação do sistema Irganox 1010/NO ₂ /Dabco 33-LV (composto A: vermelho e composto B: branco) e do sistema Irganox 1010/NO ₂ (composto C: amarelo).	34
Figura 39. Sinal relativo ao número 3 do Irganox 1010 (figura 38).	36
Figura 40. Sinal relativo ao número 3 do sistema Irganox 1010/NO ₂ /Dabco 33-LV (figura 38).	36
Figura 41. Resultados da diferença de cor em termos de Δa* e Δb* obtidos pelo método TMG 332.	37
Figura 42. Resultados da diferença de cor em termos de Δa* e Δb* obtidos pelo método TMG 339/B.	38
Figura 43. Resultados da diferença de cor em termos de Δa* e Δb* obtidos pelo método TMG 340.	38

Figura 44. Diferença de cor Δa^* das amostras colocadas no armazém da TMG Automotive (as linhas foram adicionadas para facilitar a leitura).....	39
Figura 45. Diferença de cor Δb^* das amostras colocadas no armazém da TMG Automotive (as linhas foram adicionadas para facilitar a leitura).....	39
Figura 46. TPE original.	41
Figura 47. TPE P6.	41
Figura 48. TPE P11.....	41
Figura 49. Amostras iniciais dos diferentes lotes do estabilizante em estudo.	42
Figura 50. Diferentes lotes do estabilizante após reação.....	42
Figura 51. Amostras iniciais dos diferentes tipos de estabilizantes.	42
Figura 52. Amostras de estabilizantes após reação.....	42
Figura 53. Espectro de FT-IR do antioxidante Songnox 3114 e do sistema Songnox 3114/NO ₂	53
Figura 54. Tratamento de segundas derivadas para a zona da impressão digital dos espectros de FT-IR do antioxidante Songnox 3114 puro e do sistema Songnox 3114/NO ₂	54
Figura 55. Espectro de FT-IR do antioxidante Songnox 1790 puro e do sistema Songnox 1790/NO ₂	55
Figura 56. Zona da impressão digital do Songnox 1790 e do sistema Songnox 1790/NO ₂	56
Figura 57. Tratamento da segunda derivada da zona da impressão digital dos espectros de FT-IR do Songnox 1790 e do sistema Songnox 1790/NO ₂	57
Figura 58. Estrutura da trietilenodiamina.....	58
Figura 59. Mecanismo da reação do método ISO 105 X-18.....	59

Índice de Tabelas

Tabela 1. Intervalo de valores de ΔE^* para cada grau de alteração de cor. (adaptado de [25])	20
Tabela 2. Características dos antioxidantes estudados.	22
Tabela 3. Dados experimentais das três amostras analisadas por ^1H RMN.	33
Tabela 4. Dados teóricos de ^1H RMN relativos aos novos compostos formados.	34
Tabela 5. Valores da literatura dos sinais de ^1H RMN para os compostos A e B.	35
Tabela 6. Dados experimentais relativos aos novos compostos formados no sistema Irganox 1010/ NO_2 /Dabco 33-LV e no sistema Irganox 1010/ NO_2	35
Tabela 7. Resultados de alteração para os dois materiais de PVC.	40
Tabela 8. Antioxidantes dos diferentes tipos matérias-primas de TPE analisados.	41
Tabela 9. Resultados obtidos para o material de recobrimento.	43
Tabela 10. Resultados obtidos para o material final analisado.	44
Tabela 11. Características de cada antioxidante estudado.	51
Tabela 12. Massa necessária de cada antioxidante tendo em conta a estequiometria de reação.	52
Tabela 13. Propriedades dos componentes da Dabco 33-LV.....	58
Tabela 14. Resultados obtidos para a alteração da cor dos diferentes materiais analisados...	59

Notação e Glossário

$%T$	Percentagem de transmitância	
ΔE^*	Diferença total de cor	
m_{Antiox}	Massa de antioxidante	g
m_{Dabco}	Massa de Dabco 33-LV	g
A	Absorvância	
a^*	Coordenada de cor: tonalidade	
b^*	Coordenada de cor: saturação	
C	Concentração	% ou ppm
ℓ	Distância percorrida pela radiação	m
L^*	Coordenada de cor: luminosidade	
M	Massa molar	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Q_{NO}	Corrente de NO	$\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
V_{NO}	Volume de NO	mL

Letras Gregas

Δ	Diferença
ε	Coeficiente de absorção molar
δ	Deslocamento químico

Lista de Siglas

^{13}C RMN	Ressonância Magnética Nuclear Carbónica ou de Carbono
^1H RMN	Ressonância Magnética Nuclear Protónica
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
CEMUP	Centro de Materiais da Universidade do Porto
CIE	<i>Comission Internationale de L'Eclairage</i>
CO	Algodão
FT-IR	<i>Fourier Transform - Infrared Spectroscopy</i>
HR	Humidade Relativa
NP	Norma Portuguesa
P^{\cdot}	Radical Alquila
PA	Poliámidas
PES	Poliéster
POO^{\cdot}	Radical Peroxilo
PUR	Poliuretano
PVC	Poli(cloreto de vinilo)
SGIDI	Sistema de Gestão da Investigação, Desenvolvimento e Inovação
TMG	Têxtil Manuel Gonçalves
TPE	Elastómeros Termoplásticos
UV	Ultravioleta

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Os produtos finais produzidos na TMG Automotive têm como matérias-primas o poli(cloreto de vinilo) (PVC), o poliuretano (PUR) e os elastómeros termoplásticos (TPE).

O poli(cloreto de vinilo), PVC [CAS N°. 9002-86-2] é um termoplástico com um volume de produção a nível mundial dos mais elevados. As suas aplicações são imensas já que é quimicamente inerte e versátil, sendo possível fabricar materiais flexíveis ou rígidos conforme as necessidades de cada aplicação com custos acessíveis.[1]

Na figura 1 apresenta-se a estrutura molecular tanto do cloreto de vinilo, monómero, como a estrutura do poli(cloreto de vinilo).

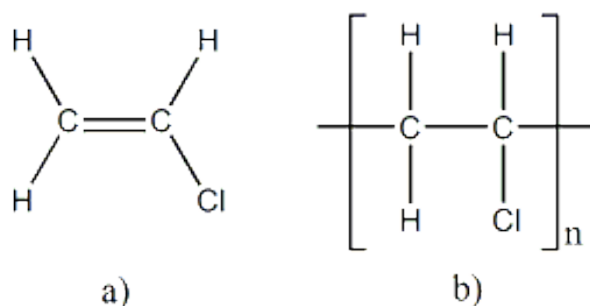


Figura 1. a) Estrutura molecular do cloreto de vinilo; b) Estrutura molecular do PVC (adaptado de [2])

A constituição do PVC em peso é 57 % de cloro e 43 % de hidrocarboneto. É o único material plástico que não provém 100 % do petróleo uma vez que o cloro presente na sua formulação deriva do cloreto de sódio. A fórmula química é $[C_2H_3Cl]_n$ e apenas se decompõe acima dos 180 °C.[2]

As grandes desvantagens da utilização de materiais de PVC estão ligadas ao processo de produção e à eliminação destes materiais. Substâncias como dioxinas e furanos são libertados durante o processo de produção e tornam-se persistentes no meio ambiente, podendo causar, em casos extremos, cancro, disfunção no sistema endócrino, lesões no cérebro e outros problemas graves se não forem cumpridas as normas de segurança estipuladas no processo de produção. Por outro lado, os plásticos podem demorar entre 200 a 600 anos a decomporem-se na natureza, portanto a sua reciclagem é importante. A incineração destes materiais também não é aconselhável porque se libertam novos compostos tóxicos em forma de gases para a atmosfera.[3]

Existem basicamente dois tipos de materiais de PVC fabricados pela TMG Automotive. Um é conhecido como Garmex, que tem apenas duas camadas de PVC, enquanto que o outro tipo de material é conhecido como Pelgon, e é constituído com uma terceira camada dum suporte têxtil. Na figura 2 apresenta-se o esquema de um material de Garmex, utilizado principalmente para produção de peças por processos de moldagem térmica.

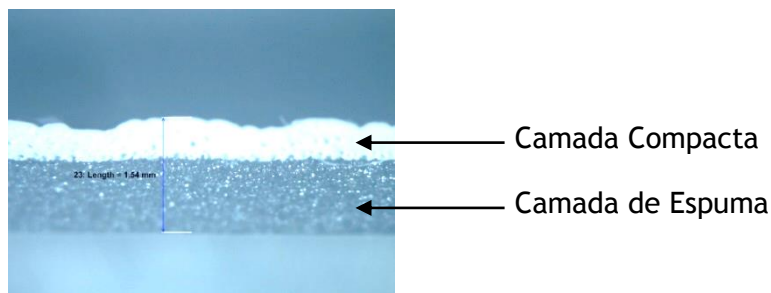


Figura 2. Imagem microscópica das duas camadas de um material Garmex.

O setor automóvel em Portugal ocupou o terceiro lugar em termos de vendas em Portugal no ano de 2010. A produção de automóveis e respetivos componentes teve um crescimento de 24 % face ao ano anterior. A maior parte desta produção destinou-se à exportação, tendo sido canalizadas para o mercado exterior 82 % das vendas totais em 2010. A divisão que corresponde à fabricação de outros componentes e acessórios para veículos automóveis, onde se insere a TMG Automotive, teve um peso de 49 % nestes valores.[4]

Ao nível da indústria automóvel é necessário que a qualidade dos materiais seja assegurada. A TMG Automotive tem vindo a receber algumas reclamações devido ao avermelhamento de materiais de PVC de cores mais claras. Este fenómeno era totalmente desconhecido até ao ano de 2007, altura em que a TMG Automotive recebeu a primeira reclamação. Na figura 3 pode visualizar-se as descolorações obtidas numa dessas reclamações.



Figura 3. Interior de um automóvel que sofreu descoloração.

Os materiais de PVC flexíveis representam 45 % da produção mundial de PVC e são estes que são fabricados na TMG Automotive. Para que estes materiais se tornem flexíveis é necessário adicionar às formulações de PVC alguns aditivos denominados de plastificantes. Também são adicionados outros tipos de aditivos para, por exemplo, retardar o envelhecimento dos materiais (os estabilizantes) ou para que os materiais tenham as mais variadas cores (os pigmentos).

Alguns dos aditivos têm a desvantagem de sofrerem reações de oxidação com agentes externos e provocarem a descoloração do material. Exemplos desta alteração de cor são o amarelecimento (*yellowing*) e o avermelhamento (*pinking*). Uma causa já comprovada para estes problemas de descoloração reside na oxidação dos antioxidantes de natureza fenólica que estão presentes na composição dos estabilizantes. [5]

É por todos estes motivos que este problema de avermelhamento é foco de atenção dentro da empresa. Assim, com a realização desta dissertação pretende-se compreender quais os processos químicos envolvidos neste fenómeno.

1.2 Apresentação da Empresa

A Têxtil Manuel Gonçalves (TMG) foi fundada em 1937 com o antigo nome de Fábrica de Fiação e Tecidos do Vale, por Manuel Gonçalves. Foi transformada em Sociedade Anónima no ano de 1965 e adotou o nome atual. Uma das políticas internas da empresa é promover o desenvolvimento sustentável respeitando o ambiente, inovar nas novas tecnologias e processos e promover a excelência assumindo um papel ativo nas mais diversas áreas de responsabilidade social.

Desde muito cedo que a empresa apostou nas mais diversificadas áreas de negócios, tais como:

- **Têxtil** - fabrico de fio, tricotagem, tecelagem, tingimento, acabamento e confeção;
- **Automóvel** - fabrico de interiores de automóveis fornecendo as principais marcas de automóveis desde 1971;
- **Heliportugal** - empresa de helicópteros que presta os mais diversos serviços;
- **Efacec** - atua em três áreas de negócio distintas: Energia, Engenharia e Serviços;

- **Transmontanas, Casa Agrícola de Compostela e CVQ** - produção e distribuição vinícola;
- **SPE** - produção de energia através de co-geração e hídricas;
- **Lightning Bolt** - marca de roupa para a qual faz retalho especializado.

A TMG Automotive que produz tecidos plastificados e outros revestimentos para a indústria automóvel teve origem na Divisão de Tecidos Plastificados criada em 1952. Esta filial do grupo obteve a certificação do Sistema de Gestão da Investigação, Desenvolvimento e Inovação, SGIDI, pela norma NP 4457:2007, produzindo materiais de PVC, PUR e TPE.[6]

Nos dias de hoje a TMG Automotive é a segunda principal fornecedora destes materiais, para o interior automóvel, a nível Europeu, tendo sempre em conta a filosofia do seu fundador “Tecnologia e Qualidade de mãos dadas” apostando nas áreas de desenvolvimento e investigação.[7]

1.3 Contributos do Trabalho

A realização deste trabalho para a dissertação na TMG Automotive teve como principal objetivo determinar quais os processos químicos envolvidos nos fenómenos de descoloração e consequentemente determinar possíveis mecanismos de reação para a problemática estudada, confirmando através da verificação experimental.

Começou-se pelo estudo e análise de antioxidantes fenólicos presentes nas formulações dos estabilizantes, passando pela influência das aminas presentes nas lacas de PUR utilizadas e terminando no estudo dos materiais finais de PVC. Com a realização deste trabalho também foi possível desenvolver novas técnicas laboratoriais para ajudar a estudar este problema.

1.4 Organização da Tese

Esta dissertação realizada em ambiente empresarial está dividida em seis capítulos principais. A Introdução, Estado da arte, Materiais e métodos, Resultados e discussão, Conclusão e Avaliação do trabalho realizado.

A Introdução está dividida em vários subtítulos onde fala do PVC e sua produção a nível industrial, bem como o enquadramento do problema a estudar e a sua influência no setor automóvel. Acaba-se também por fazer uma breve apresentação da empresa e dos contributos do trabalho realizado.

O Estado da Arte incide na produção dos materiais de PVC e principalmente na base teórica das perdas das propriedades por envelhecimento térmico bem como os principais fatores que provocam a descoloração dos materiais de PVC.

Nos Materiais e Métodos apresenta-se todos os métodos experimentais realizados para o desenvolvimento desta dissertação. Também se descrevem as técnicas de caracterização utilizadas para a resolução do problema.

No capítulo 4 apresenta-se todos os resultados obtidos e as respectivas discussões.

No capítulo seguinte expõe-se todas as conclusões do trabalho realizado.

Para finalizar, na Avaliação do Trabalho Realizado apresentam-se os objetivos alcançados, dão-se algumas propostas para o desenvolvimento do trabalho no futuro e faz-se uma apreciação final do trabalho realizado.

2 Estado da Arte

O PVC sofre reações de desidrocloração que podem pôr em causa as propriedades do material quer durante o seu processamento quer no seu uso final. Estas perdas de propriedades, inerentes ao envelhecimento do material, podem advir da exposição ao calor ou a agentes oxidantes.[8] Assim, o projeto desenvolvido teve como objetivo a compreensão dos processos químicos envolvidos nesta descoloração incidindo no tipo de material Garmex.

2.1 Processo de fabrico dos materiais à base de PVC

As resinas de PVC comercializadas distinguem-se essencialmente pelo processo de polimerização usado. Existem as resinas em suspensão, em emulsão e em micro suspensão, entre outras. [8]

As resinas de PVC atualmente utilizadas na TMG Automotive são obtidas por polimerização em emulsão e micro suspensão.

A produção de PVC, em 2013, a nível mundial representou 16 % dos 245 milhões de toneladas de plásticos produzidos. As resinas de PVC obtidas por polimerização em emulsão e micro suspensão representaram apenas 6 % dos 38 milhões de toneladas da produção mundial de PVC, nesse ano. [9]

O PVC é relativamente instável ao calor e à luz, daí que seja necessário adicionar certos compostos para que se aumente a sua estabilidade térmica e assim melhorar o processamento e desempenho do produto. Os aditivos mais importantes são os estabilizantes térmicos, mas também se adiciona outros aditivos como plastificantes, materiais de enchimento e pigmentos.[1] Esta mistura do PVC com o plastificante tem o nome comum de plastissol.

Os aditivos utilizados pela TMG neste processo são os mais variados incluindo:[8]

- **Plastificante:** é adicionado para que seja alterada a flexibilidade dos materiais finais;
- **Estabilizante:** a principal função é retardar o envelhecimento natural dos materiais fabricados;
- **Agente de Expansão:** provoca uma redução de densidade e promove a formação de uma estrutura celular de PVC;

- **Dispersantes:** são utilizados principalmente para homogeneizar as pastas de PVC antes do processo de produção;
- **Pigmentos:** conferem a cor aos materiais;
- **Espessante:** aumenta a viscosidade do plastissol;
- **Retardante à chama:** reduz a capacidade de propagação da chama no material final e aumenta a tendência do PVC para a auto-extinção da chama.

O processo de fabrico dos materiais de PVC consiste nas seguintes fases:

- Produção das pastas de PVC (plastissol);
- Recobrimento;
- Lacagem;
- Gravação.

A primeira fase do processo de fabrico, a da produção das pastas (plastissol), consiste em misturar o PVC com os aditivos necessários para a fabricação do material final.

Numa fase posterior, utiliza-se uma tecnologia de recobrimento por faca (*knife coating*) onde inicialmente se aplica uma tensão de cisalhamento e depois se provoca a gelificação do material por ação de uma temperatura compreendida entre os 120 e os 150 °C, provocando a solvatação das moléculas de PVC pelo plastificante. A etapa seguinte é o processo de fusão, onde se aplica uma temperatura entre os 180 e os 210 °C, fundindo o polímero e fazendo com que este ganhe resistência mecânica quando moldado.[8] Na figura 4 apresenta-se o esquema de uma cabeça de aplicação de pasta, por recobrimento, onde se faz a aplicação de pasta em contínuo, sobre um suporte de papel.

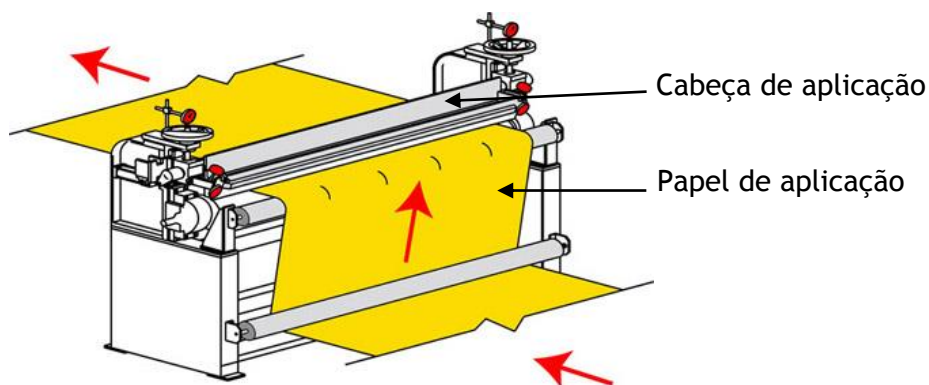


Figura 4. Esquema de recobrimento por faca (*knife coating*). (adaptado de [10])

Na TMG Automotivo, a máquina de recobrimento possui 3 cabeças de aplicação de pasta, o que significa que no máximo se podem aplicar 3 camadas de plastissol sobrepostas, em contínuo.

A fase seguinte é a lacagem, onde a maioria das lacas utilizadas são de poliuretano (PUR) e são utilizadas principalmente para proteger a camada de PVC das radiações ultravioleta e conferirem propriedades de resistência à ação de agentes exteriores e à abrasão.

A última fase é a gravação, a qual confere ao material uma determinada textura e utiliza-se para tornar o material mais agradável visualmente e ao tato.

2.2 Estabilizantes - Constituição

Os estabilizantes são um conjunto de compostos químicos que inibem os processos de degradação dos polímeros. Assim pode-se salientar os antioxidantes, os foto-estabilizantes, os desativadores de metais, etc.[11]

Embora a degradação do PVC seja inevitável, para que aconteça com menor intensidade e num período de tempo alargado, são adicionados estabilizantes à constituição destes materiais, para que a sua degradação seja retardada.

Para que a prevenção contra agentes oxidantes seja garantida, adiciona-se à constituição dos estabilizantes, os antioxidantes, os quais, como o próprio nome indica, inibem as reações de oxidação do polímero.

A adição de estabilizantes é feita tendo em conta todas as fases de vida de um material de PVC, desde o seu processamento até à sua utilização final. [11] Na figura 5 apresenta-se um gráfico elucidativo da gama de temperatura de atuação para cada tipo de estabilizante/antioxidante.

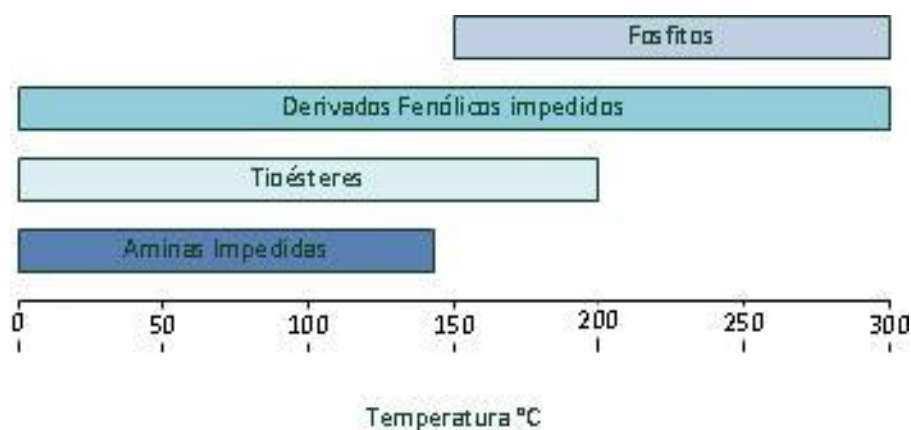


Figura 5. Gama de Temperaturas de ação para cada tipo de estabilizante. (adaptado de [12])

Os estabilizantes utilizados pela TMG Automotive, em maior quantidade, são compostos à base de cálcio e zinco que contêm na sua composição antioxidantes fenólicos. Como se pode ver na figura 5, estes são de facto os mais adequados para o processo de fabrico dos materiais de PVC, dadas as temperaturas envolvidas na fase de recobrimento.

É importante ter em atenção a quantidade de estabilizante utilizada pois esta adição depende do efeito desejado e do mecanismo específico de cada estabilizante. Se a concentração de estabilizante for exagerada então este pode atuar como pró-degradante e tornar-se prejudicial para o polímero. Na figura 6 apresenta-se um gráfico para explicar este problema.



Figura 6. Representação Esquemática do efeito do Estabilizante em função da concentração.
(adaptado de [11])

2.2.1 Antioxidantes

Os antioxidantes podem ser primários, se atuarem diretamente na desativação de radicais livres que provêm da degradação do PVC, ou secundários, se atuarem na desativação ou decomposição de hidroperóxidos. Estes hidroperóxidos podem advir da oxidação de radicais livres ou até mesmo da reação entre os antioxidantes primários e os radicais livres. Normalmente, nos sistemas de estabilização, utiliza-se uma combinação destes dois tipos de antioxidantes.[11]

Embora o objetivo da adição dos antioxidantes seja retardar a oxidação do polímero, os polímeros também podem vir a sofrer oxidação, e isto pode acontecer devido a: uma quantidade insuficiente ou incorreta seleção de antioxidantes necessários para a estabilização do polímero em causa; ou a interações químicas, principalmente oxidativas, que os compostos fenólicos podem sofrer.

2.2.2 Compostos Fenólicos

Os compostos fenólicos são os mais utilizados como antioxidantes devido à sua elevada gama de atuação. Na figura 7 apresenta-se a estrutura de um fenol impedido.

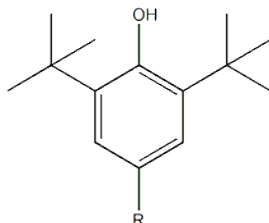


Figura 7. Estrutura do fenol impedido. (adaptado de [13])

Os grupos *terc*-butilo nas posições 2 e 6 protegem o grupo hidroxilo (OH) tornando o composto bastante estável.

2.3 Mecanismos de Reação dos Compostos Fenólicos

Existem na literatura algumas deduções para o mecanismo reacional da estabilização por ação dos compostos fenólicos. Utiliza-se este tipo de compostos para que seja possível desativar macro radicais alquilo (P^\bullet) e peróxido (POO^\bullet) que advêm da degradação do PVC. Apresenta-se na figura 8 o mecanismo reacional proposto.[11]

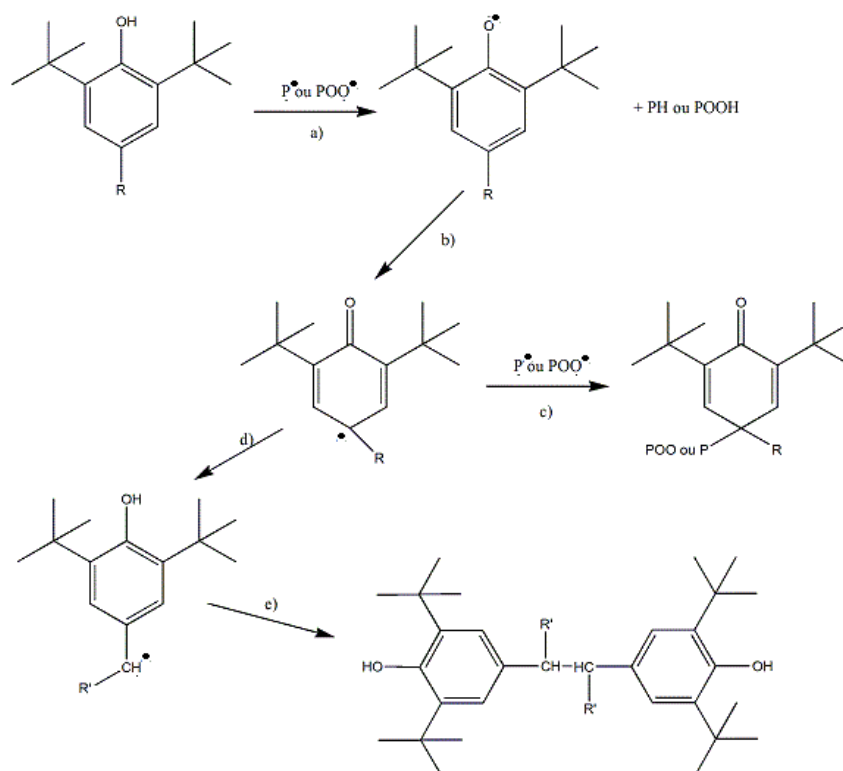


Figura 8. Mecanismo reacional de estabilização de radicais recorrendo a compostos fenólicos. (adaptado de [11])

A cedência do hidrogénio do grupo hidroxilo (OH) consome macro radicais ou peróxilos livres. Devido à migração do eletrão para a posição *para* do anel forma-se uma estrutura quinonóide, identificada na etapa b). Será possível, numa fase mais avançada, que a estrutura quinonóide formada volte a desativar um radical livre, elucidado na etapa c) da figura 8. A incorporação deste novo radical pode parecer uma etapa favorável mas o grande problema é que a estrutura quinonóide formada absorve luz na faixa do ultravioleta (UV) do espectro solar e portanto pode potenciar a fotodegradação do polímero, causando o amarelecimento ou avermelhamento dos materiais.[13]

Se a etapa c) não ocorrer o radical no anel da estrutura quinonóide não será desativado e consequentemente ocorrerão as reações descritas nas etapas d) e e), conduzindo à formação de um dímero que na sua constituição terá dois grupos fenol. Na figura 9 apresenta-se a reação que acontecerá posteriormente à formação deste dímero.

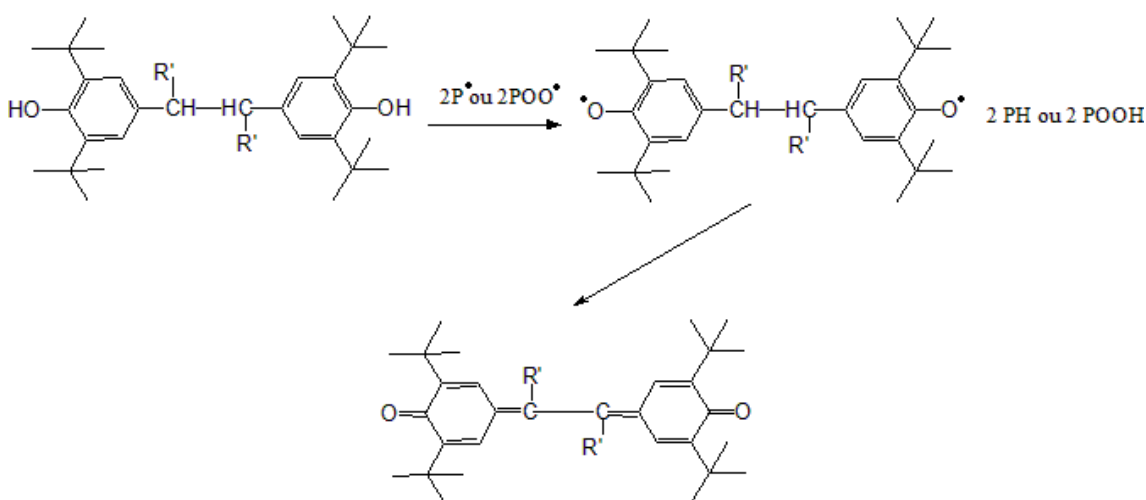


Figura 9. Mecanismo reacional proposto após a formação do dímero. (adaptado de [11])

Com a incorporação de dois novos radicais livres nesta nova molécula, cada dímero formado dará origem a dois novos anéis de estrutura quinonóide, resultando em moléculas com características de absorção de radiações eletromagnéticas diferentes do antioxidante original e na região do visível (favorecendo a mudança de cor).[11], [13]

2.4 Influência dos poluentes atmosféricos - NO/NO₂

Existem vários fenómenos que podem provocar a descoloração do PVC. No que diz respeito ao fenómeno de avermelhamento (*pinking* ou *gas fading*) a principal fonte associada a este problema é o excesso de óxidos de nitrogénio (NO_x) na atmosfera.[8]

Os óxidos de nitrogénio são na sua maioria monóxido de nitrogénio, NO, entre 90 a 95 %, já que a formação de dióxido de nitrogénio, NO₂, é desfavorável na presença de luz. [14] Em ambientes como armazéns e garagens, onde circulam empilhadores a gás e onde existem aquecedores industriais, verifica-se um aumento significativo destes gases na atmosfera envolvente. [15]

Para se obter NO₂ na atmosfera é necessário que existam várias reações secundárias, já que o NO₂ é bastante instável. Primeiro é necessário que se forme monóxido de nitrogénio, NO. O NO pode depois reagir com vários agentes oxidantes como o oxigénio (O₂) ou o ozono (O₃) para a formação do NO₂. Estas reações são apresentadas de seguida (equação 2.1 a 2.2). [16]



O NO₂ é instável na atmosfera e por ação da radiação UV converte-se em NO. Esta reação é descrita na equação 2.3.[14]



2.4.1 Mecanismo de reação com os poluentes atmosféricos

Em termos de literatura os mecanismos de reação para o fenómeno de *gas fading* envolvem a reação de antioxidantes fenólicos com NO₂. Quanto maior a concentração deste gás mais evidente será a tonalidade adquirida. Na figura 10 apresenta-se o mecanismo de reação proposto na literatura.[12]

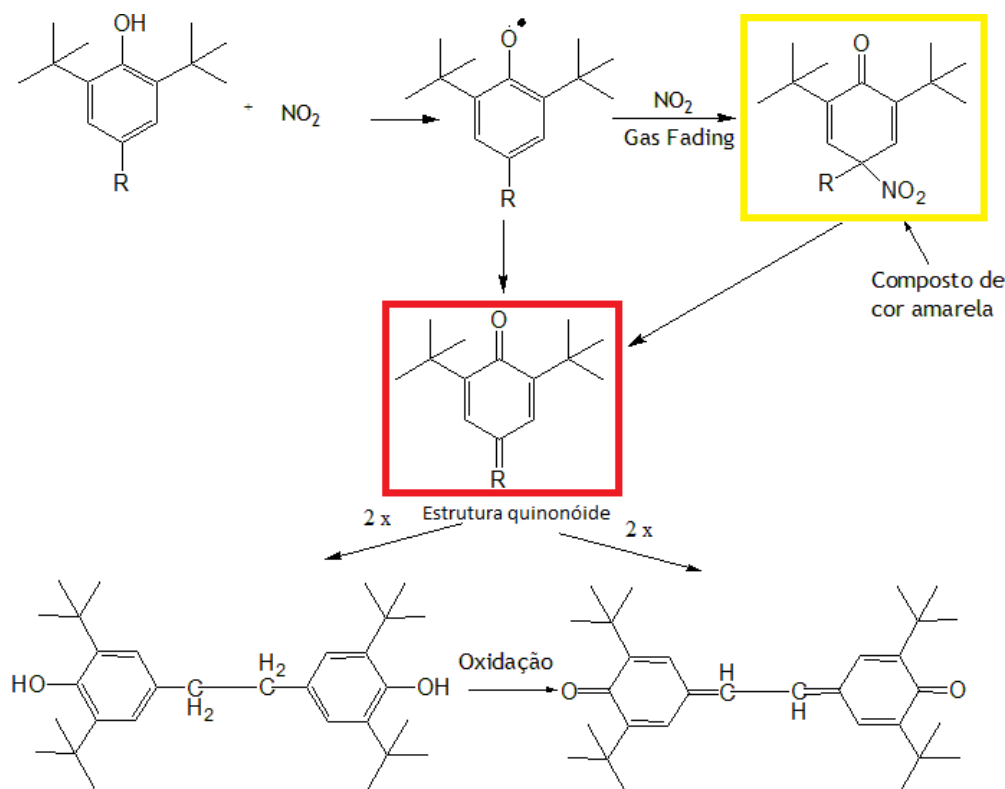


Figura 10. Mecanismo de Reação proposto na literatura para a oxidação dos compostos fenólicos com NO_2 . (adaptado de [12])

2.5 Alcalinidade

O estudo deste problema de avermelhamento revela que as reações tendem a acontecer em meio básico.

As lacas de poliuretano aplicadas nos materiais produzidos para o interior dos automóveis, contêm na sua composição aminas. Estas aminas apresentam caráter básico logo o problema da descoloração agrava-se.

2.6 Importância da Radiação Solar

Este fenómeno de descoloração ocorre em zonas onde o PVC não recebe a incidência de radiação solar direta (radiação UV) ou em zonas húmidas. Porém, quando os materiais avermelhados são expostos a radiação UV os materiais tendem a adquirir a tonalidade inicial.[17]

Submetendo novamente o material a um ambiente de NO_2 surge uma tonalidade avermelhada devido ao facto de apenas uma pequena parte do teor inicial de compostos fenólicos ter reagido da primeira vez.[18]

3 Materiais e Métodos

3.1 Testes Laboratoriais

O objetivo do trabalho laboratorial foi provocar o amarelecimento/avermelhamento de antioxidantes fenólicos contidos nas formulações dos materiais, por reação com o NO_2 , para estudar as estruturas químicas formadas.

A temperatura e humidade do laboratório da TMG Automotive onde foram realizadas as experiências são controladas, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $\text{HR} = 50 \pm 5\%$. Na figura 11 apresenta-se o mecanismo proposto de oxidação dos antioxidantes fenólicos.

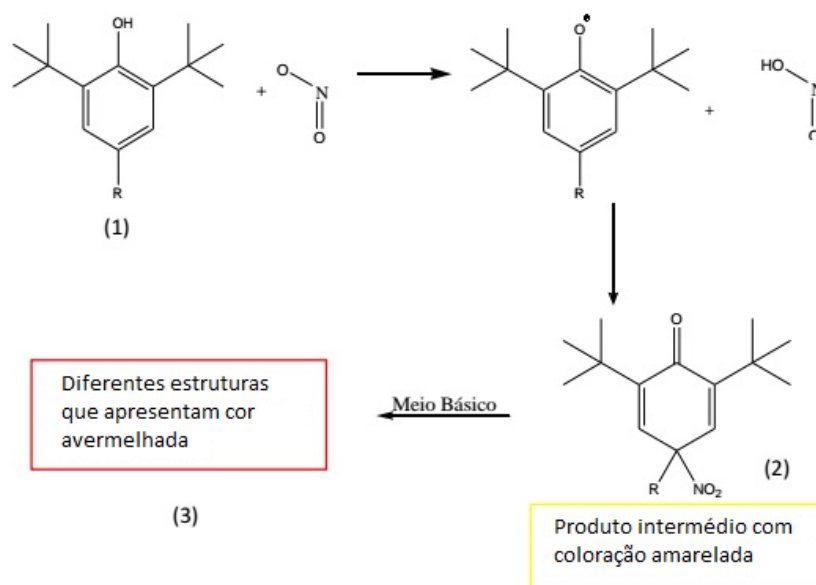


Figura 11. Mecanismo proposto para o avermelhamento dos materiais de PVC.

O meio básico foi assegurado pela adição de Dabco 33-LV, que contém 33 % de trietilenodiamina e 67 % de dipropilenoglicol.

3.1.1 Método para avaliar reatividade de antioxidantes

O objetivo deste procedimento experimental foi provocar a reação de oxidação entre os antioxidantes e o NO_2 . Num frasco reator de 1000 mL colocou-se o antioxidante em estudo e injetou-se 12 mL de NO . Quando se pretendeu promover um meio básico adicionou-se 0,15 g de Dabco 33-LV. Apresenta-se na figura 12 a imagem do procedimento experimental.

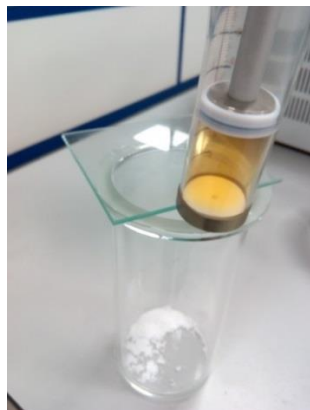


Figura 12. Imagem do ensaio laboratorial dos antioxidantes.

Este procedimento foi feito à temperatura ambiente, sem a incidência de luz natural direta e teve uma duração de 16 horas. Após este tempo colocou-se o reator sob incidência de radiação solar direta durante 6 horas. A avaliação foi feita por comparação visual com o composto original.

3.1.2 TMG 332

O método de ensaio TMG 332 descreve o procedimento experimental de determinação de alteração de cor quando se submete os materiais a um ambiente saturado de óxidos de nitrogênio (NO_x). Espalha-se 0,09 g de Dabco 33-LV na superfície dos materiais e injeta-se 12 mL de NO num frasco reator de 1900 mL. Na figura 13 é apresentado o frasco reator utilizado bem como a colocação de amostras dos materiais submetidos a ação de NO_x .



Figura 13. Frasco e provetes utilizados no ensaio laboratorial TMG 332.

Coloca-se o frasco na estufa a 60 °C durante 6 horas. Após as 6 horas retira-se o reator da estufa e deixa-se arrefecer durante 1 hora antes de medir a cor no

espectrofotômetro para avaliar a alteração de cor ocorrida por comparação com a amostra inicial.

3.1.3 TMG 339/B

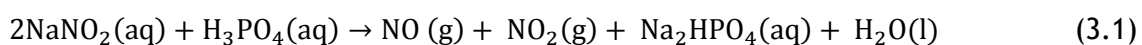
O objetivo deste procedimento experimental é avaliar a alteração de cor nos materiais de PVC quando sujeitos a um ambiente saturado de NO_x. Retira-se 12 mL de NO_x e injeta-se no reator (1900 mL). Coloca-se o reator numa estufa a 60 °C durante 16 horas. Deixa-se arrefecer o reator (1 hora) e retira-se as amostras para medir a cor no espectrofotômetro contra a amostra no estado original.

3.1.4 TMG 340

O objetivo deste método de ensaio interno é determinar se os materiais alteram a sua cor quando submetidos num período de tempo/temperatura a um ambiente saturado de NO_x. Inicialmente injeta-se 12 mL de NO_x num reator de 1900 mL, contendo 5 provetes e coloca-se o reator numa estufa a 60 °C. Após 24 horas retira-se o reator da estufa e um dos provetes contidos no mesmo e injeta-se novamente 12 mL de NO_x. Volta a colocar-se o reator na estufa por mais 24 horas a 60 °C. Repete-se o procedimento até se completar as 72 horas. No final retira-se os restantes três provetes e efetua-se a leitura de cor no espectrofotômetro contra a amostra inicial, dos 5 provetes.

3.1.5 Método em meio aquoso para identificação do potencial de descoloração de materiais

Este método de ensaio não existia na TMG Automotive e foi desenvolvido e otimizado no âmbito deste projeto. O objetivo do procedimento experimental visa a obtenção de NO e NO₂ em meio aquoso, utilizando como reagentes soluções de nitrito de sódio (NaNO₂) e de ácido ortofosfórico (H₃PO₄). Desta forma poderá ser evitado o uso de gás em garrafa (questões de segurança). Na equação 3.1 apresenta-se a reação química envolvida.



Os reagentes utilizados foram NaNO_2 (sólido), solução concentrada (85 %) de ácido ortofosfórico (H_3PO_4) e uma solução de NaOH com uma concentração de $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para ajustar o pH para valores básicos.

De modo a otimizar o método foram realizadas diversas experiências variando as condições de ensaio, nomeadamente, o tempo de ensaio, a concentração da solução de nitrito de sódio e o pH. O volume utilizado de solução de nitrito de sódio a 1 % foi de 75 mL ao qual foi adicionado 4 mL de ácido ortofosfórico a 85 %, tendo resultado numa solução com pH compreendido entre 4 e 5. Durante 1 hora deixa-se reagir a 80°C , em banho-maria, num balão volumétrico tapado com folha de alumínio (para que não haja incidência de radiação). Antes de se introduzir a amostra ajusta-se o pH da solução para 12 através da adição de 54 mL da solução de hidróxido de sódio. A amostra permanece mergulhada em solução durante 30 minutos (figura 14). Passado este tempo retira-se a amostra e seca-se (com papel absorvente) antes de efetuar a medição de cor no espectrofotómetro. Posteriormente a amostra é colocada no escuro durante as 48 horas e volta-se a medir a cor ao fim desse tempo de modo a registar a alteração de cor obtida. Na figura 14 mostra-se a montagem da instalação. E na figura 15 apresenta-se o esquema do procedimento experimental.



Figura 14. Instalação experimental do método em solução aquosa.

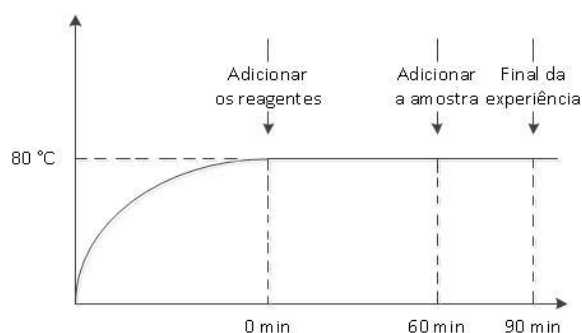


Figura 15. Esquema laboratorial do método de avermelhamento em solução aquosa.

3.1.6 Método para detecção de compostos fenólicos

O objetivo deste método experimental é avaliar a presença de compostos fenólicos nas matérias-primas líquidas utilizadas nas formulações dos materiais à base de PVC. O mecanismo de reação proposto apresenta-se na figura 16.[19], [20]

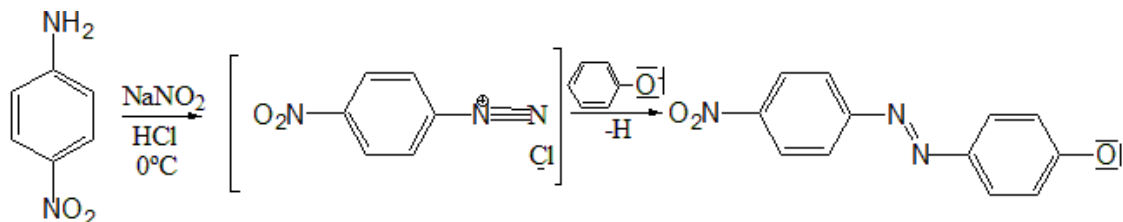


Figura 16. Mecanismo de reação proposto para a detecção de compostos fenólicos. (adaptado de [21])

Os reagentes utilizados foram *p*-nitroanilina (sólida), NaNO_2 com uma concentração de 1 %, HCl com uma concentração de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e NaOH com uma concentração de $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Depois de realizar este procedimento as amostras finais terão uma cor diferente das amostras iniciais onde apenas se fez uma análise visual da cor, sendo apenas possível fazer uma análise qualitativa. Se esta alteração for para uma cor avermelhada então pode afirmar-se que o material em análise tem compostos fenólicos.[22]

3.2 Técnicas de Caraterização

3.2.1 Espectrofotometria – Medição de cor

Utilizou-se o espectrofotómetro *Datacolor 650* para a medição de cor da amostra em causa. Este equipamento faz a comparação entre a amostra de referência e a amostra que se pretende analisar utilizando o sistema CIELab que analisa a diferença de cores no espaço.

O sistema CIELab é um sistema de coordenadas para caraterização da cor - figura 17. Tem três eixos representados por L^* , a^* e b^* . O diagrama de cores é apresentado na figura seguinte.[23]

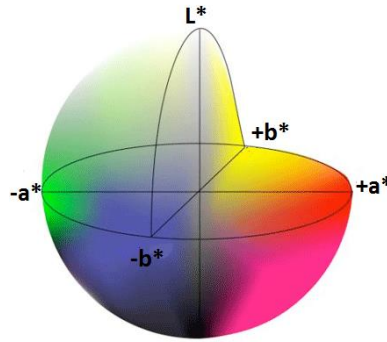


Figura 17. Diagrama de cores utilizado no método de CIELab. (adaptado de [23])

O eixo central representa a luminosidade (L^*) e avalia a amostra numa escala de zero para preto e cem para branco. Os outros eixos baseiam-se no princípio de que uma cor não pode ser verde e vermelha ao mesmo tempo, como também não pode ser simultaneamente azul e amarela. Assim, a coordenada a^* distingue entre verde e vermelho e a coordenada b^* distingue entre azul e amarelo, segundo a figura 17.[23], [24]

As equações utilizadas para esta medição de cor são (equação 3.2 a 3.4):

$$\Delta L^* = L_1^* - L_0^* \quad (3.2)$$

$$\Delta a^* = a_1^* - a_0^* \quad (3.3)$$

$$\Delta b^* = b_1^* - b_0^* \quad (3.4)$$

em que L_1^*, a_1^* e b_1^* referem-se à amostra em análise e L_0^*, a_0^* e b_0^* estão associados à amostra de referência. Para valores de ΔL^* maiores que zero a amostra analisada é mais clara que a amostra de referência, quando Δa^* é maior que zero a amostra em análise é mais vermelha que a referência e se Δb^* for maior que zero a amostra analisada é mais amarela que a amostra de referência.

A diferença total de cor, representada por ΔE^* combina estes três parâmetros referidos anteriormente e é calculada pela equação 3.5:[24]

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (3.5)$$

O grau de alteração de cor ocorrido numa determinada amostra é classificado em função da diferença de cor observada (Tabela 1).[25]

Tabela 1. Intervalo de valores de ΔE^* para cada grau de alteração de cor. (adaptado de [25])

Alcance de ΔE^*	Grau de Alteração de Cor
$< 0,40$	5
$0,40 \leq \Delta E^* < 1,25$	4-5
$1,25 \leq \Delta E^* < 2,10$	4
$2,10 \leq \Delta E^* < 2,95$	3-4
$2,95 \leq \Delta E^* < 4,10$	3
$4,10 \leq \Delta E^* < 5,80$	2-3
$5,80 \leq \Delta E^* < 8,20$	2
$8,20 \leq \Delta E^* < 11,60$	1-2
$\geq 11,60$	1

3.2.2 Espetroscopia no Infravermelho

Uma das técnicas utilizadas nesta dissertação para se tentar esclarecer quais os compostos que se formavam e que conferiam cor aos materiais fabricados foi uma análise de espectroscopia no infravermelho por transformadas de *Fourier (FT-IR)*.

A aplicação da transformada de Fourier na espectroscopia no infravermelho consistiu numa grande inovação permitindo obter informação em amostras mais diluídas para os espectros de infravermelho e minimizando o tempo necessário para obter os dados.

Esta técnica é baseada na vibração das ligações intra-moleculares. Um espectro de infravermelho é obtido através da incidência na amostra de radiação na zona do infravermelho médio ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) e registando-se a fração da radiação incidente é absorvida/transmitida. A energia da radiação correspondente a um determinado pico no espectro de absorção aparece, corresponde à frequência de vibração de uma parte da molécula em análise.[26], [27]

Estes espectros foram registados para avaliar as diferenças entre os vários compostos.

Os espectros serão analisados em transmitância para identificar as bandas (análise qualitativa). De seguida apresentam-se a equação de Lambert-Beer (3.6) e a equação que relaciona a absorvância com a transmitância (3.7).[27]

$$A = \varepsilon C \ell \quad (3.6)$$

$$A = -\log_{10}(T) \quad (3.7)$$

onde A é a absorvância, ϵ é o coeficiente de absorção molar em $\text{mol}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{cm}^{-1}$, C é a concentração molar em $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, ℓ distância percorrida pela radiação - 1 cm,, e T é a transmitância.

Para estas análises, os espectros foram obtidos numa gama de número de onda entre os 450 cm^{-1} e os 4000 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos em célula ATR (*Attenuated Total Reflectance*) após colocação de uma micro espátula de amostra sobre o cristal da célula, operou-se com 8 scans e com uma resolução de 4 cm^{-1} . Estes espectros foram registados para avaliar as diferenças entre os vários compostos. Os registos inicialmente foram obtidos em transmitância e aplicou-se, posteriormente, o tratamento das segundas derivadas em absorvância (opção “Derivative”, Savitsky-Golay com 19 pontos).

O equipamento utilizado foi um espectrofótopmetro de FT-IR (marca *PerkinElmer* modelo *Spectrometer Frontier*) com célula de ATR (*Pike GladiATR Technologies*). O software é *PerkinElmer Spectrum*. Este equipamento pertence à TMG Automotive.

3.2.3 Espetrometria de Ressonância Magnética Nuclear, RMN

A ressonância magnética nuclear, RMN, é também um método espectroscópico. Este possibilita a informação acerca de alguns tipos de átomos presentes no composto em análise.

Ao nível dos compostos orgânicos existem dois tipos de RMN que pela sua análise se complementam: a ressonância magnética nuclear protónica (^1H RMN) e a ressonância magnética nuclear de carbono 13 (^{13}C RMN). A diferença entre elas é que uma analisa os diferentes tipos de átomos de hidrogénios na molécula e a outra analisa os carbonos.[28]

O equipamento usado nestas análises pertence ao Laboratório de Análise Estrutural localizado no CEMUP e é um espectrómetro Digital de Ressonância Magnética Nuclear, *BRUKER AVANCE III 400*, que opera a 400 MHz.

As amostras sólidas foram dissolvidas em clorofórmio deuterado, sendo utilizado o valor do deslocamento químico de solvente ($\delta = 7,24$ ou 77 ppm), para acertar a escala dos registos.

Foram obtidos os registos de ^1H RMN (a 400 MHz) e de ^{13}C RMN (a 100 MHz), no entanto, pela limitação de tempo deste projeto, não foi possível analisar os resultados do ^{13}C RMN.

4 Resultados e Discussão

Este projeto teve diferentes abordagens em termos de entendimento/resolução do fenómeno de avermelhamento, até porque esta investigação vem no seguimento de estudos prévios.[18]

As áreas de alvo neste projeto foram então:

- Estudo isolado de antioxidantes fenólicos;
- Estudar o amarelecimento/avermelhamento num material Garmex;
- Explorar novos métodos de ensaio.

4.1 Estudos realizados com antioxidantes - avaliação da alteração de cor

Os compostos formados pela oxidação dos antioxidantes poderão apresentar diferentes tonalidades.[29]

Estes testes laboratoriais realizados tiveram por objetivo avaliar a reatividade dos antioxidantes de acordo com o método apresentado na secção 3.1.1. As características dos antioxidantes utilizados bem como as estruturas moleculares encontram-se apresentadas na tabela 2 e figura 18, respetivamente.

Tabela 2. Características dos antioxidantes estudados.

Antioxidante	Fornecedor	Fórmula Química	Massa Molar (g·mol ⁻¹)	Grupos fenólicos	Cor
Songnox 1010	Songwon	C ₇₃ H ₁₀₈ O ₁₂	1177,63	4	Branco
Irganox 1010	BASF				
Songnox 3114	Songwon	C ₄₈ H ₆₉ N ₃ O ₆	784,08	3	Branco
Irganox 3114	BASF				
Songnox 1790	Songwon	C ₄₂ H ₅₇ N ₃ O ₆	699,92	3	Branco

A massa utilizada de cada antioxidante foi calculada em função da estequiometria da reação (anexo 1).

Fez-se então reagir cada antioxidante com NO_x e também com NO_x na presença da Dabco 33-LV.

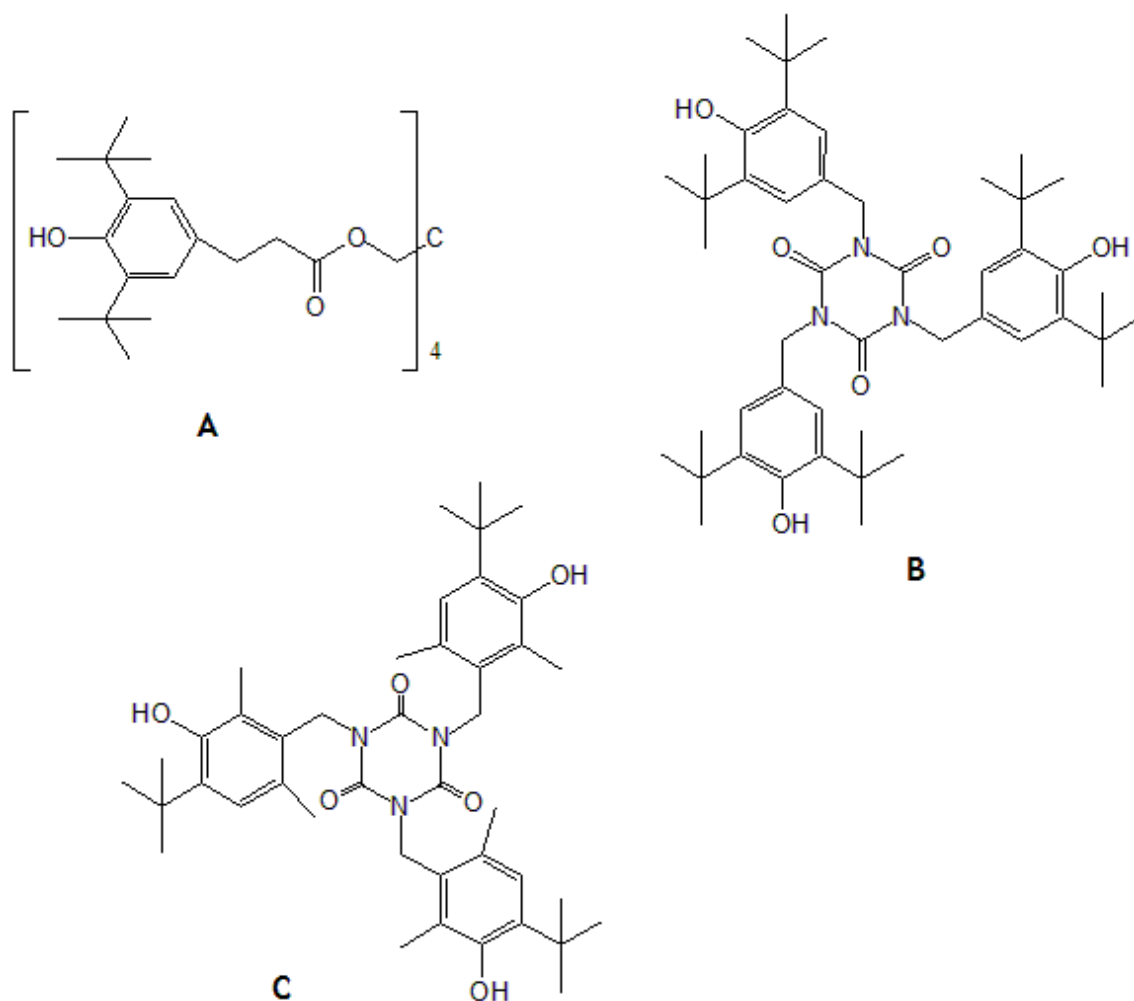


Figura 18. Estruturas moleculares de: A - Songnox e Irganox 1010; B - Songnox e Irganox 3114 e C - Songnox 1790.

• Antioxidantes fenólicos - Songnox e Irganox 1010

Neste caso foram avaliadas matérias-primas de dois fornecedores distintos para comparar os resultados: o Irganox 1010 e o Songnox 1010.

Na amostra à qual foi adicionada a Dabco 33-LV a reação iniciou-se de imediato e o antioxidante começou logo a adquirir um tom avermelhado. No entanto na amostra que esteve apenas sob a ação de NO não se verificou qualquer tipo de alteração inicial, tend-se observado o aparecimento de cor amarela ao fim das 16 horas de ensaio. Nas figuras 19 e 20 apresentam-se os resultados visuais após as 16 horas do ensaio.

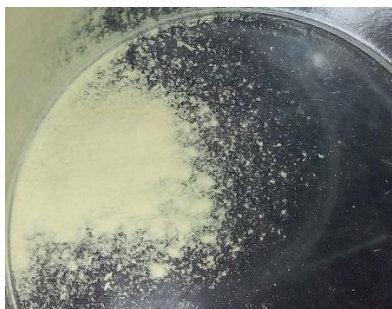


Figura 19. Songnox 1010 + NO_x - após 16 horas. Cor: amarelo.



Figura 20. Songnox 1010 + NO_x + Dabco - após 16 horas. Cor: Vermelho.

No sentido de avaliar a reversibilidade da cor, estas amostras foram expostas ao sol durante 6 horas (Figuras 21 e 22).



Figura 21. Songnox 1010 + NO_x - após 6 horas ao sol. Cor: Branco.



Figura 22. Songnox 1010 + NO_x + Dabco - após 6 horas ao sol. Cor: Amarelo.

De seguida realizou-se o mesmo tipo de teste mas para o antioxidante que já tinha sido testado no passado chamado Irganox 1010, tendo o comportamento sido análogo ao do Songnox 1010. [18]

Os resultados obtidos com estes dois antioxidantes vão de encontro ao sugerido pelo mecanismo de reação da figura 10, formação de um composto amarelo resultante da introdução de um grupo Nitro na estrutura do antioxidante e de um composto com estrutura quinonóide responsável pela coloração avermelhada.

- **Antioxidantes fenólicos - Songnox e Irganox 3114**

Também neste caso foram avaliados antioxidantes com a mesma estrutura molecular mas provenientes de diferentes fornecedores. Nenhum deles tinha sido anteriormente estudado pela TMG Automotive.

Nas figuras 23 e 24 apresenta-se o aspeto visual da reação do Irganox 3114 com o NO_x e do Irganox 3114 com o NO_x na presença da Dabco 33-LV, respetivamente.



Figura 23. *Irganox 3114 + NO_x - após 16 horas.
Cor: amarelo.*



Figura 24. *Irganox 3114 + NO_x + Dabco - após 16 horas. Cor: azul esverdeado.*

O antioxidante que esteve apenas sob a ação de NO apresentou uma tonalidade amarelada, enquanto, o antioxidante ao qual se adicionou também a Dabco 33-LV apresenta uma cor azul esverdeado.

Após a exposição solar durante 6 horas, observou-se nova alteração das cores, tendo o Irganox 3114 que apenas esteve em contacto com NO_x adquirindo uma coloração branca enquanto o Irganox 3114 que esteve simultaneamente em contacto com a Dabco 33-LV adquiriu uma tonalidade amarelada (figuras 25 e 26).

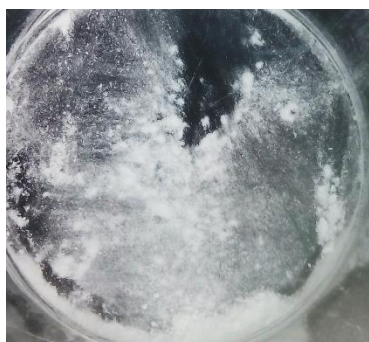


Figura 25. *Irganox 3114 + NO_x - após 6 horas
ao sol. Cor: branco.*



Figura 26. *Irganox 3114 + NO_x + Dabco - após 6 horas ao sol. Cor: amarelo.*

Em paralelo realizaram-se os mesmos testes laboratoriais com o Songnox 3114. Sendo os resultados obtidos foram semelhantes aos do Irganox 3114.

Estes resultados estão de acordo com o proposto pelo mecanismo da figura 10 à exceção do facto de na presença de meio básico adquirirem tonalidade azul esverdeado e não vermelho, ou seja, não será de prever que estejam associados a problemas de *pinking*.

Estes antioxidantes têm, portanto, em meio básico um comportamento distinto dos Irganox e Songnox 1010.

- **Antioxidante fenólico - Songnox 1790**

Os testes laboratoriais realizados anteriormente com o antioxidante Cyanox 1790, o qual apresenta a mesma estrutura molecular deste Songnox 1790 mostraram que o Cyanox adquiriu uma tonalidade amarela em contacto com NO_x e acastanhada com NO_x na presença da Dabco 33-LV.[18]

Nas figuras 27 e 28 apresenta-se o resultado da reação entre o Songnox 1790 e o NO_x e da reação entre o Songnox 1790 e o NO_x na presença da Dabco 33-LV, respetivamente durante 16 horas de exposição, apresentando o comportamento já esperado. Após as 6 horas a exposição solar ambas as amostras ficaram com uma tonalidade branca (figura 29 e 30).



Figura 27. Songnox 1790 + NO_x - após 16 horas. Cor: amarelo.



Figura 28. Songnox 1790 + NO_x + Dabco - após 16 horas. Cor: amarelo pálido.



Figura 29. Songnox 1790 + NO_x - após 6 horas ao sol. Cor: branco.



Figura 30. Songnox 1790 + NO_x + Dabco - após 6 horas ao sol. Cor: castanho claro.

Os resultados obtidos, apenas parcialmente de acordo com o mecanismo da figura 10, mostram que este antioxidante terá, em princípio, menor propensão a ocasionar fenómenos de *gas fading*.

Dada a diferença de resultados obtidos entre este Songnox 1790 e o anteriormente estudado Cyanox 1790, propõe-se que este último provavelmente já teria ultrapassado o seu prazo de validade (3 anos).

4.1.1 Câmara de fornecimento de NO/NO₂ em contínuo

Utilizou-se uma câmara que fornece NO/NO₂ em contínuo da UPTEC, para a realização de testes com NO e NO₂ para provocar o amarelecimento/avermelhamento.

O primeiro ensaio realizado foi com Irganox 1010 ($m_{\text{Antiox}} = 1,0 \text{ g}$) durante 24 horas com uma concentração de 5 ppm, um Q_{NO} de 55,47 mL·min⁻¹, à temperatura ambiente e com uma HR de 87,5 %. Este ensaio não obteve resultados visíveis.

O segundo ensaio foi nas mesmas condições mas colocou-se um tanque antes da entrada do reator para que se misturasse as correntes de NO e de ar antes da entrada do reator, aumentando o tempo de residência para que as correntes mais tempo de contacto e provocasse a formação de NO₂ mais rapidamente. Este ensaio também não obteve resultados visíveis.

Num terceiro ensaio aumentou-se a concentração de NO para 10 ppm e a temperatura para 40 °C para que o aumento da temperatura também favorecesse a formação de NO₂. O ensaio também decorreu durante 24 horas e também não se obteve alterações de tonalidade.

4.1.2 Espetroscopia no Infravermelho

Na tentativa de esclarecer quais os novos compostos que se formaram nos métodos de ensaio realizados aos antioxidantes, foram efetuadas análises de FT-IR. Como a alteração visual de cor que se verifica nos antioxidantes não é totalmente homogênea é possível que os novos compostos formados estejam presentes em baixas concentrações.

- **Songnox 1010**

Começou-se por analisar o composto de cor amarela formado após a reação do Songnox 1010 com NO_x (figura 19) e comparando-o com o espectro de FT-IR do Songnox 1010 puro. Na figura 31 apresentam-se estes espectros.

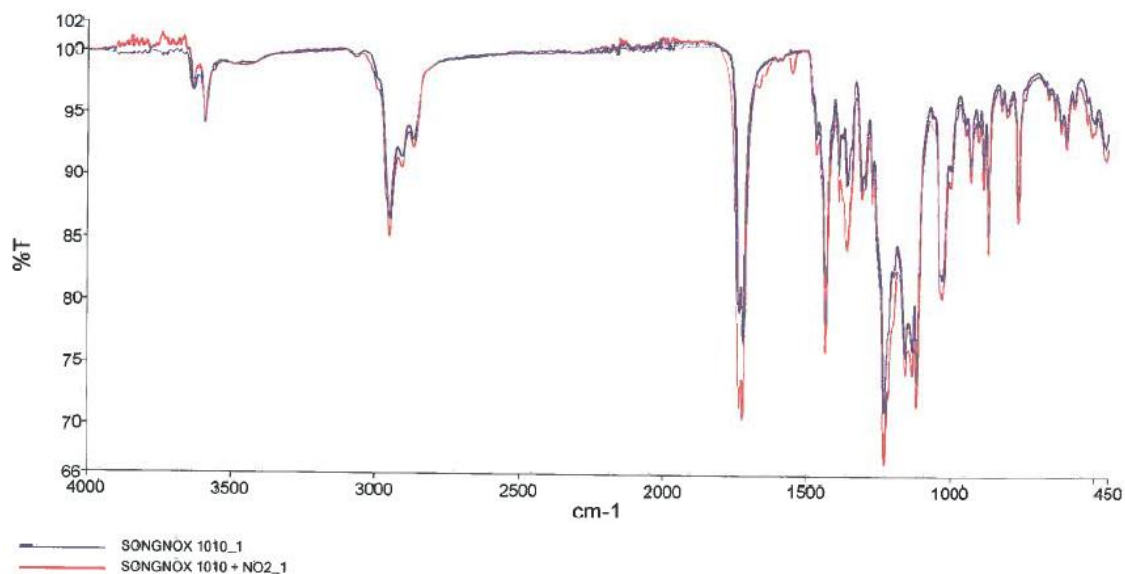


Figura 31. Espectros de FT-IR do Songnox 1010 puro e do Songnox 1010 após reação com NO₂.

Na região imediatamente a valores superiores a 3500 cm⁻¹ surgem as vibrações de distensão das ligações O-H.[26], [27] O não aparecimento do aspeto típico desta banda dever-se-á ao impedimento estérico dos grupos *terc*-butilo sobre o grupo O-H, os quais não permitirão o estabelecimento de pontes de hidrogénio entre os grupos O-H de duas moléculas adjacentes.

Na figura 32 apresenta-se a zona da impressão digital (*fingerprint*, valores inferiores a 1500 cm⁻¹) destas duas amostras para que se possa analisar com mais pormenor outras bandas dos registos.

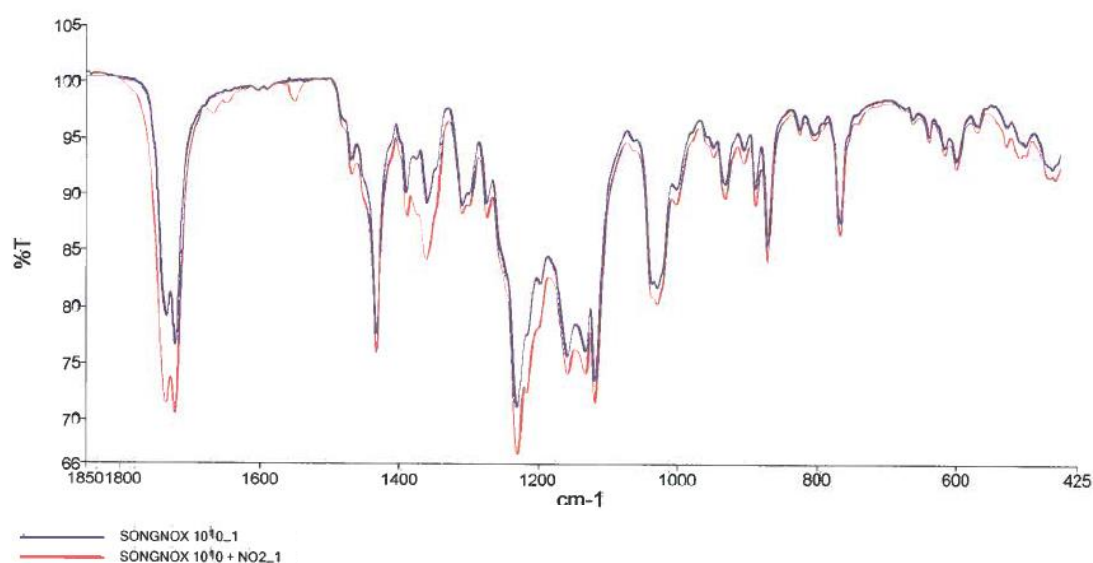


Figura 32. Zona da impressão digital dos espectros do Songnox 1010 puro e do Songnox 1010 que reagiu com o NO₂.

O aparecimento de duas novas bandas de menor intensidade a 1668 cm^{-1} e 1647 cm^{-1} é associado ao aparecimento de ligações C=O conjugadas (vibração de distensão) e, portanto, poderá ser indicador da formação de novos compostos com estruturas quinonóides.[26], [27]

Aos grupos nitro estão usualmente associadas duas bandas distintas: uma a 1550 cm^{-1} e outra a 1350 cm^{-1} , vibrações de distensão assimétrica e simétrica, respetivamente.[26], [27] No espectro da amostra que reagiu com NO_2 surgiu uma banda de fraca intensidade a 1552 cm^{-1} (cuja baixa intensidade poderá estar associada à baixa concentração do composto formado). A 1382 cm^{-1} também se observa uma maior intensidade da banda no composto que reagiu com o NO_2 , no entanto como é a região onde aparecem as vibrações de flexão das ligações CH_3 poderá ter ocorrido uma sobreposição de bandas.[27]

A região entre os 850 e os 840 cm^{-1} está referenciada na bibliografia como a região onde irão aparecer bandas associadas às vibrações de flexão fora do plano das ligações C-H de um anel aromático 1,2,3,5-tetrasubstituído mas também poderá aparecer nesta zona uma banda associada à vibração de flexão da ligação C-N. Esta banda aparece também mais intensificada no caso do composto amarelo, o que estará de acordo com o mecanismo proposto anteriormente.[26], [27]

De salientar que no mecanismo da figura 11, a estrutura molecular do composto amarelo é generalista. No caso do antioxidante Songnox 1010, a estrutura desse composto amarelo supõe-se que seja a representada na figura 33.

Eventualmente poderão não estar todos os 4 grupos oxidados sendo portanto uma representação apenas esquemática.

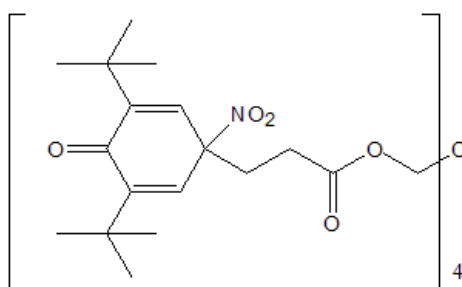


Figura 33. Estrutura provável para o composto formado pela reação do antioxidante Songnox 1010 com o NO_2 .

O tratamento das segundas derivadas dos espectros de FT-IR anteriores foi efetuado de forma a eliminar possíveis ruídos do equipamento e a avaliar a intensificação das bandas associadas à formação de novos compostos. Na figura 34 apresenta-se os

registros de FT-IR após aplicação do tratamento da segunda derivada (na gama de 1940 a 1140 cm^{-1}).

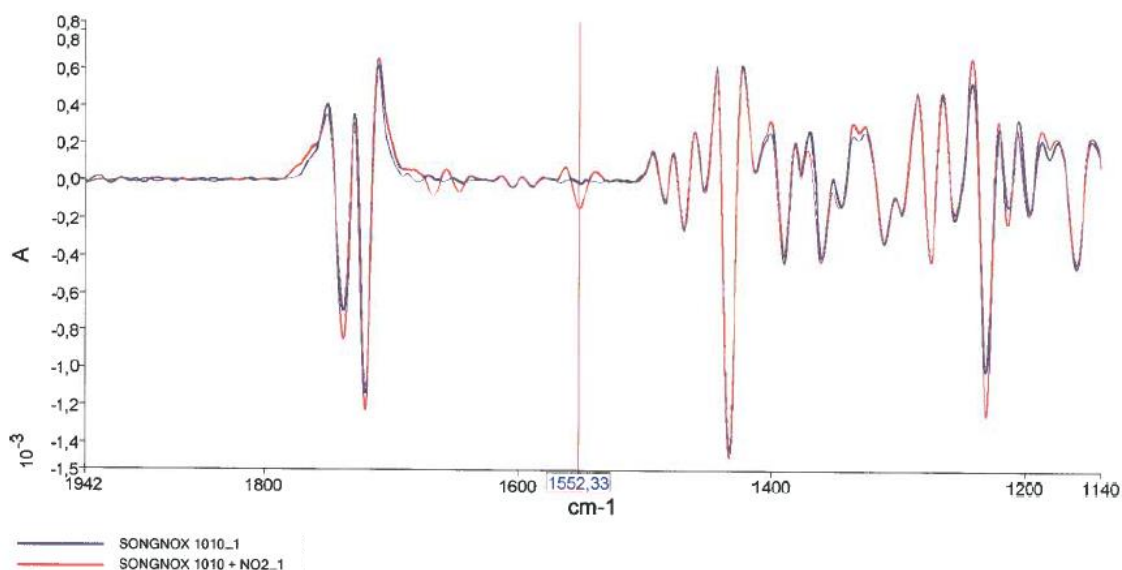


Figura 34. Espectros de FT-IR do Songnox 1010 puro e do Songnox 1010 que reagiu com o NO_2 após aplicação do tratamento de segundas derivadas.

Após análise pode-se afirmar que ocorreu a formação do composto descrito na figura 33 dado que se confirma o aparecimento de três novas bandas: uma a 1552 cm^{-1} (grupo nitro) e de duas a 1668 e a 1647 cm^{-1} associadas às ligações $\text{C}=\text{O}$ da estrutura quinonóide.

O estudo do efeito da adição de Dabco 33-LV ao sistema Songnox 1010/ NO_x foi posteriormente avaliado usando a mesma metodologia (figura 35). Além das bandas relativas às ligações $\text{O}-\text{H}$ que sofreram impedimento estereoquímico (banda a valores superiores 3500 cm^{-1}) observa-se a existência adicional duma banda larga entre os 3500 e os 3000 cm^{-1} que corresponde à vibração de distensão das ligações $\text{O}-\text{H}$ do álcool que entra na composição de Dabco 33-LV.[26]

A zona da impressão digital neste caso é de difícil leitura devido à presença de muitos compostos no sistema analisado, como sejam os constituintes da Dabco 33-LV (dipropilenoglicol e trietilenodiamina), antioxidante que não tenha reagido e o/os novos compostos formados. Logo, usando esta técnica de FT-IR não foi possível esclarecer devidamente a/as estruturas dos compostos que originam a tonalidade vermelha no antioxidante.

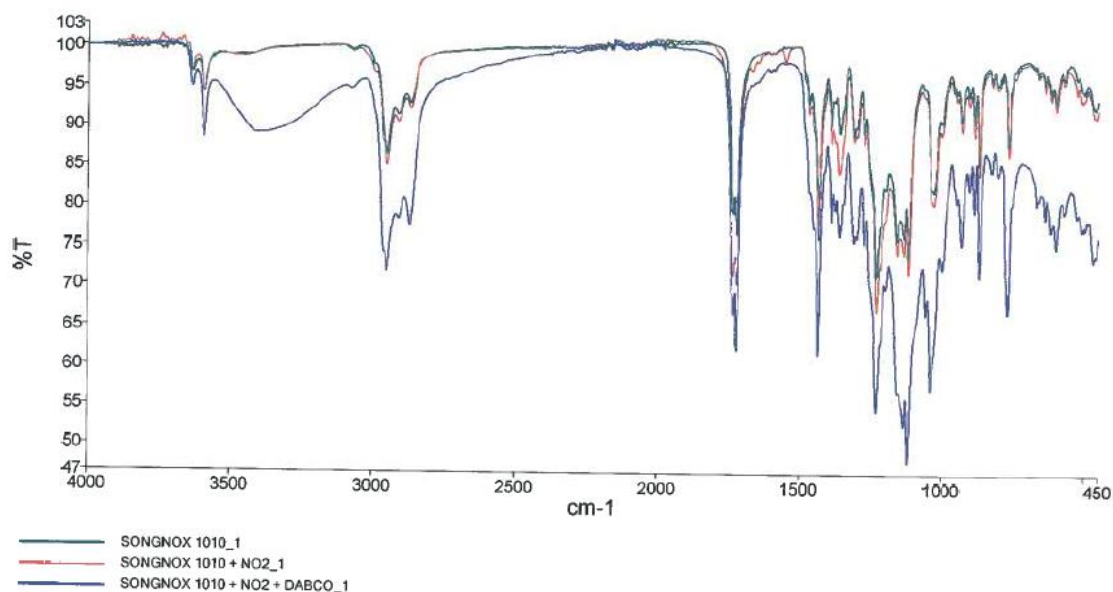


Figura 35. Espectros de FT-IR do Songnox 1010 puro, do Songnox 1010+NO_x e do Songnox 1010+NO_x+Dabco 33-LV.

- **Songnox 3114 e Songnox 1790**

A análise, por FT-IR, dos compostos formados está desde logo limitada devido à estrutura molecular destes dois antioxidantes, por já conterem ligações C=O e C-N.

De forma análoga ao realizado com o Songnox 1010 também se registaram os espectros de FT-IR dos Songnox 3114 e 1790 puros, dos Songnox 3114 ou 1790 com NO_x e ainda dos sistemas Songnox 3114 ou 1790/NO_x/Dabco 33-LV. Alguns dos espectros estão disponíveis no Anexo 2. A sua análise não possibilitou a distinção de novos compostos formados.

4.1.3 Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear, RMN

A análise de ¹H RMN foi feita a três produtos distintos. O Irganox 1010 puro (de estrutura molecular semelhante ao Songnox 1010 analisado por FT-IR), o Irganox 1010 depois de reagir com NO₂ e o Irganox 1010 depois de reagir com o NO₂ na presença da Dabco 33-LV. O solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado e a escala do espectro foi acertada pelo valor do deslocamento químico do solvente $\delta = 7,24$ ppm.

O espectro de ¹H RMN relativo ao Irganox 1010 puro é apresentado na figura 36. Os deslocamentos químicos da amostra Irganox 1010 puro, Irganox 1010 após exposição a NO₂ com e sem a adição de Dabco 33-LV estão descritos na tabela 3.

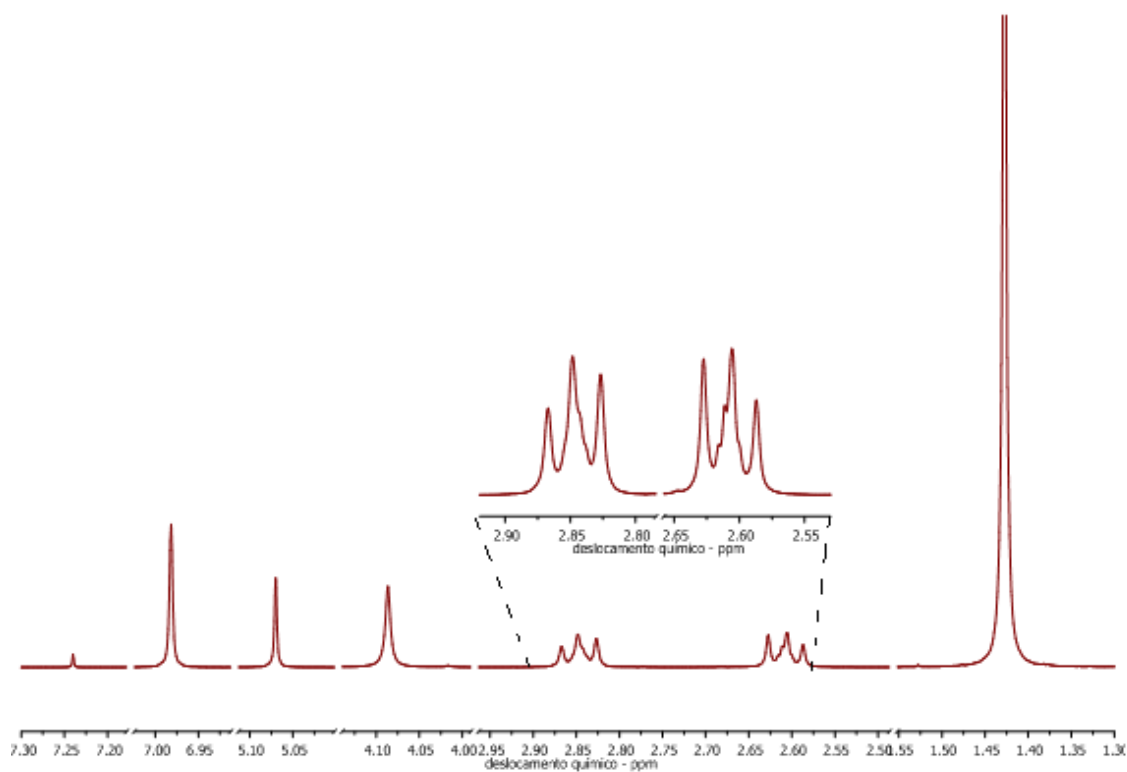


Figura 36. Espectro de ^1H RMN do Irganox 1010 puro e respetiva ampliação entre 3,0-2,5 ppm.

Os dados experimentais são compatíveis com a estrutura apresentada para o Irganox 1010 puro apresentando-se na figura 37 a numeração dos diferentes tipos de hidrogénios do Irganox 1010 que originaram os distintos sinais no espectro de ^1H RMN.

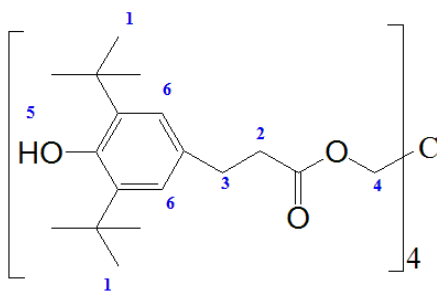


Figura 37. Numeração dos tipos de hidrogénios do Irganox 1010.

As constantes de acoplamento (J), relativas aos tripletos, das três amostras testadas são 8 Hz. Isto confirma que estes 2 sinais correspondem a 2 tipos de átomos de hidrogénio localizados em carbonos adjacentes (H2 e H3).

Tabela 3. Dados experimentais das três amostras analisadas por ^1H RMN.

H	Irganox 1010		Irganox 1010 + NO ₂		Irganox 1010 + NO ₂ + Dabco 33-LV		Multiplicidade dos sinais
	δ (ppm)	Razão	δ (ppm)	Razão	δ (ppm)	Razão	
1	1,43	9,14	1,41	9,06	1,41	9,20	singleto
2	2,61	1,02	2,59	1,04	2,58	1,08	triplete
3	2,85	1,02	2,83	1,04	2,83	1,17	triplete
4	4,09	0,98	4,07	1,02	4,07	1,06	singleto
5	5,07	0,49	5,05	0,49	5,05	0,50	singleto
6	6,98	1,00	6,97	1,00	6,96	1,00	singleto

Pode afirmar-se que os desvios nos deslocamentos químicos das duas amostras coloridas, relativamente à amostra original, não são relevantes e, portanto, não permitem justificar a mudança de cor das mesmas. Devido a este facto, o que se procurou de seguida nos espectros foram novos sinais, de baixa intensidade, de modo a corroborar as observações dos espectros de FT-IR (do Songnox 1010) que indiciavam alterações na estrutura do antioxidante, em baixa concentração e, posteriormente confirmar a formação de algumas estruturas, tendo como suporte dados experimentais obtidos em literatura ou valores teóricos.

- Possíveis compostos formados nos sistemas Irganox 1010/NO₂ e Irganox 1010/NO₂/Dabco 33-LV

As estruturas moleculares provavelmente formadas e associadas à tonalidade vermelha e amarela das amostras são apresentadas na figura 38. Estas estruturas vão de encontro ao mecanismo de reação proposto na figura 10.

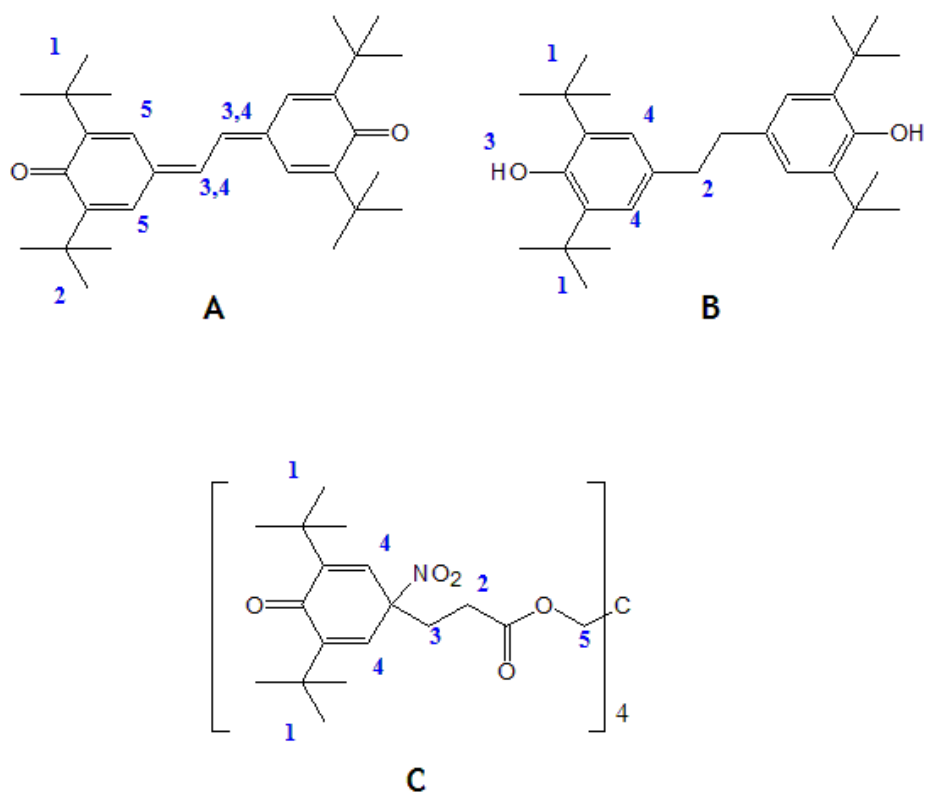


Figura 38. Possíveis compostos formados pela reação do sistema Irganox 1010/ NO_2 /Dabco 33-LV (composto A: vermelho e composto B: branco) e do sistema Irganox 1010/ NO_2 (composto C: amarelo).

Com vista a confirmar a possibilidade das estruturas A, B ou C serem responsabilizadas pela coloração desenvolvida pelo Irganox 1010 foram obtidos dados teóricos de ^1H RMN através de um programa de simulação após representação das estruturas moleculares (tabela 4).[30]

Tabela 4. Dados teóricos de ^1H RMN relativos aos novos compostos formados.

Composto A				Composto B				Composto C			
H	Razão	δ (ppm)	Tipo	H	Razão	δ (ppm)	Tipo	H	Razão	δ (ppm)	Tipo
1	9	1,28	s	1	18	1,30	s	1	18	1,31	s
2	9	1,28	s	2	2	2,70	s	2	2	2,40	t
3	1	7,33	s	3	-			3	2	2,44	t
4	1	7,41	s	4	2	6,82	s	4	2	6,30	s
5	2	7,43	s	-				5	2	4,10	s

Legenda: s - singleto; t - tripleto; Razão - corresponde à razão de áreas dos sinais.

Relativamente aos dados experimentais da literatura, apenas se encontraram informação para os compostos A e B encontrando-se discriminados na tabela 5. [31]

Tabela 5. Valores da literatura dos sinais de ^1H RMN para os compostos A e B.

Composto A				Composto B			
H	Razão	δ (ppm)	Tipo	H	Razão	δ (ppm)	Tipo
1	18	1,41	s	1	18	1,42	s
2	18	1,48	s	2	2	2,84	s
3	2	7,10	d	3	1	5,00	s
4	2	7,62	d	4	2	6,98	s
5	4	7,34	s	-			

Legenda: s - singleto; d - duplete; Razão - corresponde à razão de áreas dos sinais.

Os valores teóricos para os compostos A e B são compatíveis com os dados da literatura descritos para os mesmos. As pequenas diferenças observadas poderão ser atribuídas a não ser considerada na simulação a influência do efeito do solvente no valor dos deslocamentos químicos (δ) bem como da potência do equipamento utilizado na obtenção dos referidos dados. Realça-se que os dados experimentais disponíveis foram obtidos em 1967, num equipamento de baixa potência (e baixa resolução) e que tal influencia os valores dos deslocamentos químicos obtidos.

A análise dos espetros das três amostras relativamente aos sinais de muito menor intensidade (não atribuídos ao composto principal, Irganox 1010) encontram-se descritos na tabela 6.

Tabela 6. Dados experimentais relativos aos novos compostos formados no sistema Irganox 1010/ NO_2 /Dabco 33-LV e no sistema Irganox 1010/ NO_2 .

Composto A				Composto B				Composto C			
H	Razão (%)	δ (ppm)	Tipo	H	Razão (%)	δ (ppm)	Tipo	H	Razão (%)	δ (ppm)	Tipo
1	Não detetado			1	Não detetado			1	Não detetado		
2	12	1,56	s	2	9,1	2,85	s	2	Não detetado		
3	0,4	7,19	s	3	Não detetado			3	1,1	1,72	t
4	0,4	7,50	s	4	Não detetado			4	0,6	6,70	s
5	Não detetado			-				-			

Legenda: s - singleto; t - tripleto.

Considerando os resultados relacionados com os compostos **A** e **B** é possível afirmar que neste composto os deslocamentos químicos dos sinais experimentais (tabela 6) não são iguais aos sinais teóricos (tabela 4) e aos sinais da literatura (tabela 5) principalmente porque estes últimos foram obtidos usando o composto isolado e, portanto, os sinais são mais nítidos, além de que as condições experimentais não são as mesmas.

Relativamente ao composto **A**, o sinal experimental a $\delta = 7,19$ ppm (posição H-3) pode ser equivalente ao sinal da literatura a $\delta = 7,10$ ppm (tabela 5). Embora na literatura este sinal seja um duplete e o sinal experimental um singlete, isto pode ser explicado pois experimentalmente a concentração deste é baixa e portanto a distinção do sinal pode não ser perceptível.

Ainda em relação ao composto **A**, analisando o sinal experimental a 7,50 ppm (posição H-4) pode considerar-se equivalente ao sinal teórico 7,41 ppm (tabela 4). O desvio observado pode ser explicado por não ter sido considerada a influência do solvente na simulação teórica.

A formação do composto **B** apresentado na figura 38, pode ser fundamentada através do aparecimento de um pico adicional a $\delta = 2,85$ ppm ao nível do sinal do grupo CH_2 a $\delta = 2,83$ ppm. Nas figuras 39 e 40 apresenta-se essa mudança do Irganox 1010 puro (triplete) para o sistema Irganox 1010/ NO_2 /Dabco 33-LV. Na literatura, é referido que o composto **B** apresenta um singlete a 2,84 ppm, logo, concordante com o valor experimental.[31]

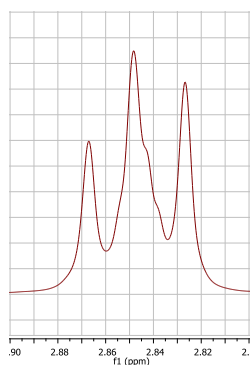


Figura 39. Sinal relativo ao número 3 do Irganox 1010 (figura 38).

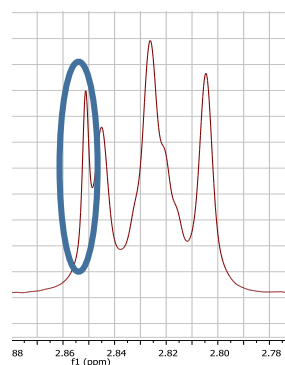


Figura 40. Sinal relativo ao número 3 do sistema Irganox 1010/ NO_2 /Dabco 33-LV (figura 38).

Não foi possível detetar os outros sinais caraterísticos do composto **B** provavelmente porque estarão sobrepostos com os sinais de maior intensidade do sistema Irganox 1010/ NO_2 /Dabco 33-LV.

A formação do composto **C** no sistema Irganox 1010/NO₂ apenas pode ser sugerida por comparação dos valores experimentais (tabela 6) com os valores teóricos (tabela 4). A introdução do grupo NO₂ vai provocar um desvio no deslocamento químico nos sinais dos hidrogénios do grupo CH₂ do composto Irganox 1010 de $\delta = 2,83$ ppm para $\delta = 1,72$ ppm. Da mesma forma, devido à presença do grupo NO₂, os hidrogénios aromáticos (H4) também irão ser afetados, sendo representados pelo sinal experimental a $\delta = 6,48$ ppm. Não foi possível identificar os restantes picos previstos (tabela 4) provavelmente porque estarão sobrepostos com os sinais do composto principal.

4.2 Amarelecimento/Avermelhamento num material Garmex

Alterou-se a formulação de um material Garmex já existente na empresa, ao qual se diminuiu o teor de antioxidantes fenólicos. O objetivo foi estudar o amarelecimento/avermelhamento deste novo material (Garmex B) comparando com o material já existente (Garmex A) ao qual estão associadas reclamações por avermelhamento da parte do cliente. Estes dois materiais foram produzidos em simultâneo, em condições industriais.

De seguida apresentam-se os resultados para o amarelecimento/avermelhamento destes dois materiais utilizando os métodos de ensaio TMG 332, TMG 339/B e TMG 340.

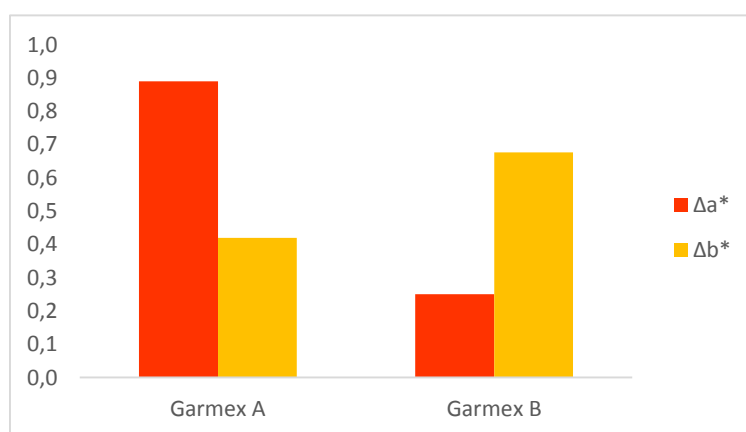


Figura 41. Resultados da diferença de cor em termos de Δa^* e Δb^* obtidos pelo método TMG 332.

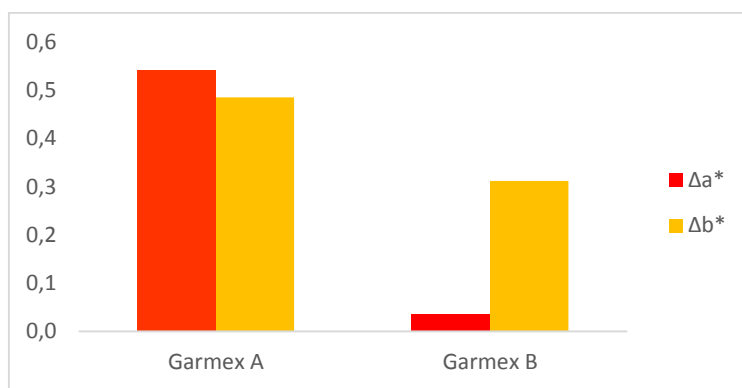


Figura 42. Resultados da diferença de cor em termos de Δa^* e Δb^* obtidos pelo método TMG 339/B.

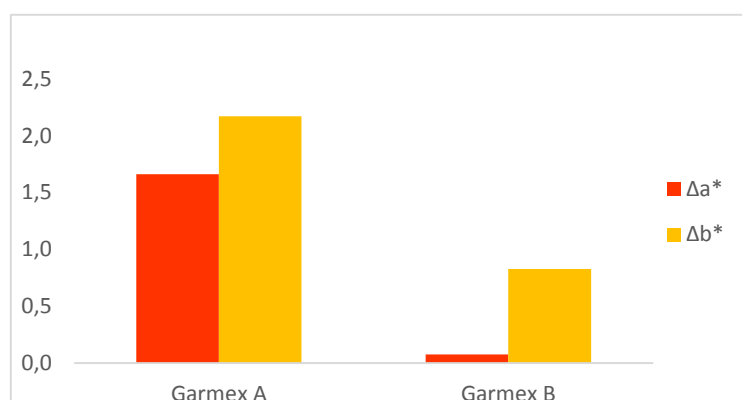


Figura 43. Resultados da diferença de cor em termos de Δa^* e Δb^* obtidos pelo método TMG 340.

Comparando os resultados dos métodos realizados prova-se que o Garmex B obtém melhores resultados para o problema do avermelhamento. Quanto ao problema do amarelecimento o Garmex B teve piores resultados que o Garmex A no método TMG 332 (figura 41), nos restantes métodos o novo Garmex B apresenta melhores resultados. Ou seja, usando estes métodos de ensaio, será de prever que o novo Garmex B tenha menor tendência a sofrer descoloração.

Para consolidar este estudo colocaram-se ainda os materiais no armazém (onde haverá maior influência dos gases de escape) para avaliar o amarelecimento/avermelhamento dos materiais. Tem estado a ser efetuado o registo das condições de temperatura e humidade relativa em zona próxima dos materiais bem como a medição da concentração de NO_x nessa mesma zona do armazém.

Na figura 44 apresenta-se a história das alterações de cor Δa^* (tonalidade vermelha) à data da realização deste relatório. Este estudo do armazém irá prolongar-se por uns meses.

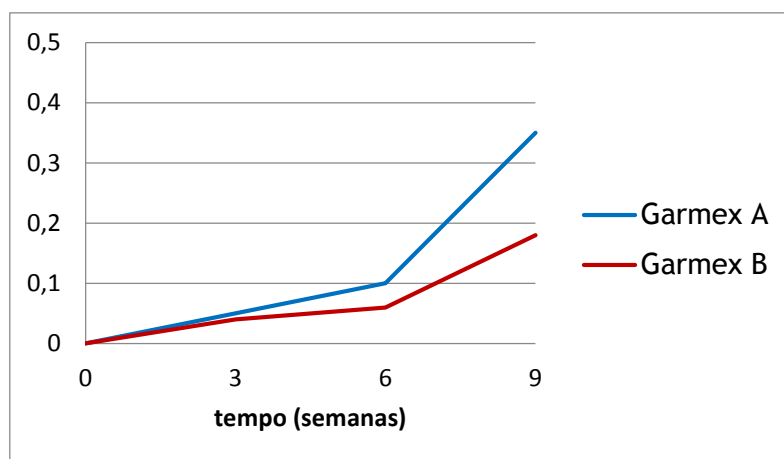


Figura 44. Diferença de cor Δa^* das amostras colocadas no armazém da TMG Automotive (as linhas foram adicionadas para facilitar a leitura).

É possível verificar que o avermelhamento no Garmex A foi maior do que no caso do Garmex B.

De seguida, na figura 45, apresenta-se a evolução da diferença de cor Δb^* (amarelo) dos materiais (Garmex A e Garmex B) colocados no armazém da empresa.

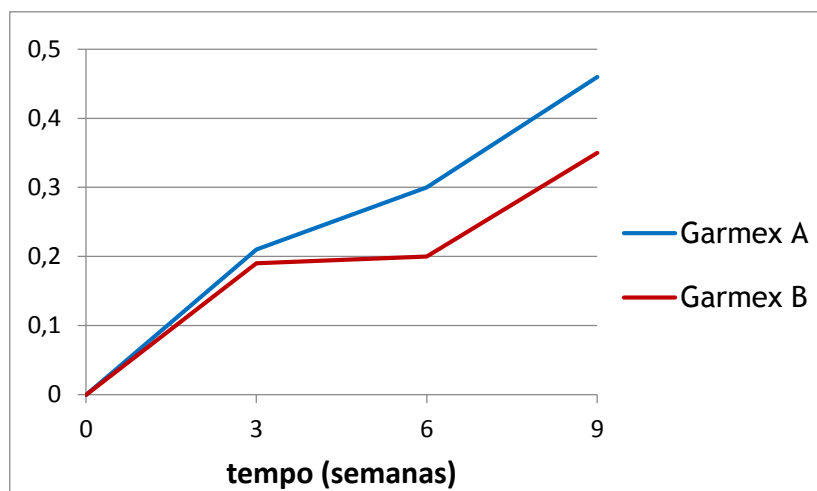


Figura 45. Diferença de cor Δb^* das amostras colocadas no armazém da TMG Automotive (as linhas foram adicionadas para facilitar a leitura).

Da mesma maneira o amarelecimento do Garmex A (formulação atual) sofreu um maior amarelecimento ao longo do tempo que o Garmex B (nova formulação).

De salientar que o novo Garmex B foi também testado segundo a norma do cliente e cumpre a mesma, apresentando resultados equivalentes ao material atual (Garmex A).

Estes dois materiais foram também testados no método do avermelhamento em meio aquoso. Os resultados serão apresentados de seguida.

Pretendia-se ainda avaliar o comportamento destes dois materiais quando sujeitos às condições da câmara de fornecimento contínuo de NO_2 . Neste trabalho visava-se avaliar a influência de parâmetros como a temperatura, humidade relativa e concentração de NO_2 sobre a descoloração dos materiais. No entanto, não foi possível efetuar este estudo por falta de máscara de proteção adequada.

4.3 Desenvolvimento de novos métodos de ensaio

No âmbito desta dissertação também se desenvolveram dois novos métodos de ensaio para serem implementados na TMG Automotive numa fase futura. Um dos métodos está relacionado com a formação de NO/NO_2 através de reagentes em meio aquoso. O outro método tem como objetivo detetar a existência ou não de compostos fenólicos nas matérias-primas utilizadas.

4.3.1 Desenvolvimento dum método em meio aquoso para identificação do potencial de descoloração de materiais

Realizou-se o estudo em dois tipos de materiais distintos. Em materiais finais de PVC e em matérias-primas de TPE com diferentes composições de antioxidantes.

- **Garmex A e Garmex B**

Nesta experiência laboratorial foram testados os dois materiais já mencionados anteriormente (Garmex A e Garmex B). A grande diferença entre estes dois materiais é o teor de antioxidante fenólico (Irganox 1010) presente nas suas formulações. Os resultados são apresentados de seguida na tabela 7.

Tabela 7. Resultados de alteração para os dois materiais de PVC.

Material	Grau de alteração de cor	ΔE^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
Garmex A	4-5	0,89	-0,64	0,61	0,13
Garmex B	5	0,29	-0,19	0,04	0,22

Também por este método de ensaio verificou-se uma superior descoloração do Garmex A relativamente ao Garmex B, principalmente em termos da tonalidade

vermelha. Após este ensaio, a amostra do Garmex A apresentava uma tonalidade rosada, enquanto a amostra B mostrou-se praticamente sem alteração.

- **Matéria-prima termoplástico elastômero, TPE**

Foi estudado o comportamento de um TPE comparativamente com duas novas amostras do mesmo, que consistiam em alterações ao seu sistema de estabilização, denominadas aqui de P6 e P11. Na tabela 8 apresenta-se a composição em termos de antioxidantes das três amostras estudadas.

Tabela 8. Antioxidantes dos diferentes tipos matérias-primas de TPE analisados.

	Irganox 1010	Irganox 3114
TPE original	1000 ppm	-
TPE P6	500 ppm	1150 ppm
TPE P11	500 ppm	-

Nas figuras 46, 47 e 48 apresentam-se os resultados obtidos após a realização do ensaio.



Figura 46. TPE original.



Figura 47. TPE P6.



Figura 48. TPE P11.

O TPE P11 (menor quantidade de qualquer antioxidante na sua composição) é o que visualmente apresenta melhores resultados. O TPE P6 (no qual houve uma substituição de uma parte do Irganox 1010 pelo Irganox 3114) sofreu um avermelhamento para um tom mais acastanhado, o que estará de acordo com a conjugação do vermelho do Irganox 1010 com o azul do Irganox 3114.

Verificou-se, portanto, que este método em solução aquosa pode ser usado para prever fenômenos de descoloração quer de materiais finais quer de matérias-primas.

4.3.2 Método para a detecção de compostos fenólicos

Este procedimento tem como objetivo a detecção de compostos fenólicos (ver 3.1.6). Inicialmente testou-se um estabilizante cálcio e zinco, (Ca/Zn), que se sabe que tem na sua composição um dos antioxidantes em estudo, o Irganox 1010. Apresenta-se de seguida as imagens antes e após a reação de vários lotes deste estabilizante.

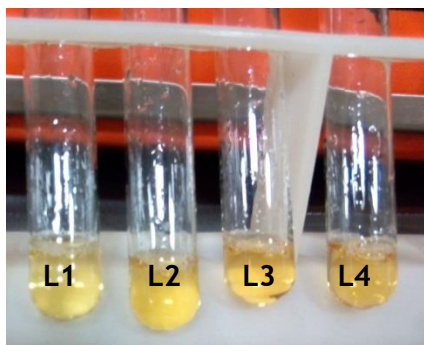


Figura 49. Amostras iniciais dos diferentes lotes do estabilizante em estudo.

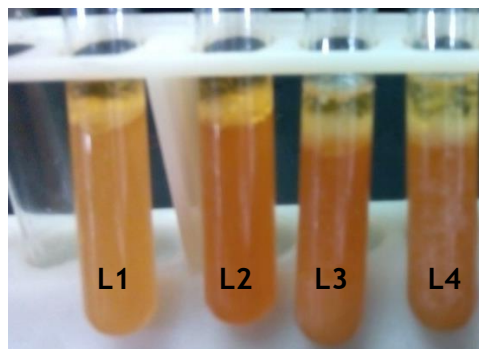


Figura 50. Diferentes lotes do estabilizante após reação.

Como se pode verificar este estabilizante sofreu uma grande alteração de cor, ficando vermelho e portanto pode confirmar-se que apresenta na sua constituição antioxidantes fenólicos.

Nas figuras 51 e 52 apresentam-se as amostras originais de outros cinco estabilizantes testados antes e após reação, respetivamente.

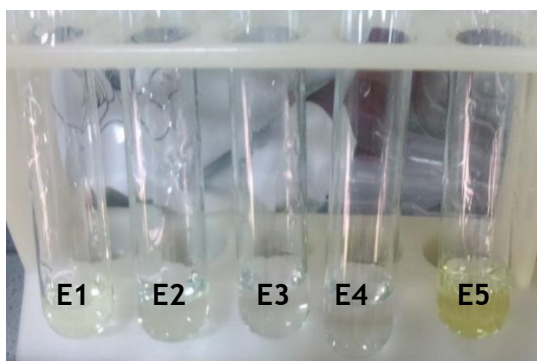


Figura 51. Amostras iniciais dos diferentes tipos de estabilizantes.

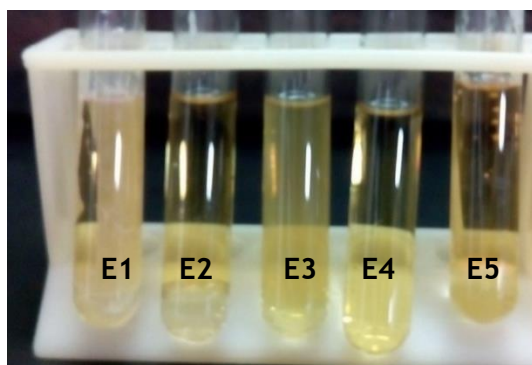


Figura 52. Amostras de estabilizantes após reação.

Destes cinco estabilizantes a TMG Automotive tem conhecimento de que E1, E2 e E5 têm na sua composição antioxidantes fenólicos. A coloração adquirida após reação está de acordo com o esperado em todos os casos exceto no caso do segundo

estabilizante. Isto poderá ser devido ao facto do método de ensaio não ser sensível à concentração de antioxidante presente no estabilizante.

4.4 Estudo da influência das aminas das lacas no amarelecimento/avermelhamento

Realizaram-se dois ensaios distintos utilizando o teste TMG 332, um num material de Recobrimento de PVC e outro já no material final de PVC.

Com estes ensaios também se pretendeu avaliar a influência da cada um dos componentes da Dabco 33-LV. Para isso, realizou-se o teste TMG 332 em diferentes condições:

- Aplicando a Dabco 33-LV que se compra (constituída por trietilenodiamina e dipropilenoglicol);
- Usando uma mistura obtida por dissolução de trietilenodiamina em dipropilenoglicol, em laboratório, nas mesmas proporções da Dabco 33-LV;
- Aplicando apenas o dipropilenoglicol.

4.4.1 Material de recobrimento de PVC

Entende-se por material de recobrimento um material que ainda não foi lacado nem gravado. Na tabela 9 apresentam-se os resultados obtidos nas diferentes situações.

Tabela 9. Resultados obtidos para o material de recobrimento.

	Grau de alteração de cor	ΔE^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
Dabco 33-LV	4	1,82	-1,10	1,13	0,90
Mistura laboratorial	4	1,72	-1,01	1,04	0,94
Dipropilenoglicol	5	0,35	-0,10	0,11	0,32

Na amostra em que se apenas adicionou o dipropilenoglicol não houve alteração de cor. Tanto na amostra que se adicionou a Dabco 33-LV como a mistura do álcool com a amina (mistura laboratorial) houve uma alteração de cor para um tom avermelhado. Estes resultados estão em concordância com o mecanismo da figura 11.

4.4.2 Material final de PVC

Também se submeteu ao teste TMG 332 um material final de PVC nas mesmas condições de ensaio anteriormente descritas. Na tabela 10 apresentam-se os resultados obtidos.

Tabela 10. Resultados obtidos para o material final analisado.

	Grau de alteração de cor	ΔE^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
Dabco 33-LV	4	1,38	-0,97	0,74	0,63
Mistura laboratorial	4	1,42	-1,02	0,75	0,62
Dipropilenoglicol	4-5	1,02	-0,70	0,69	0,29

Analisando os dados pode dizer-se que todos os materiais avermelharam (também se constatou visualmente). Considerando o resultado do Dipropilenoglicol, conclui-se ainda que as aminas presentes nas lacas proporcionam o meio básico que conduz ao avermelhamento da amostra.

5 Conclusões

Neste projeto estudou-se o comportamento de alguns antioxidantes fenólicos face à oxidação com NO_2 (*gas fading*) e consequente mudança de cor para amarelo/vermelho. Do estudo realizado confirmou-se a consistência do mecanismo de reação proposto que origina o amarelecimento/avermelhamento de materiais em ambientes poluídos com NO_x . No entanto, não foi ainda possível confirmar a estequiometria das reações químicas.

Por FT-IR confirmou-se a adição do grupo nitro ao anel aromático de antioxidantes fenólicos e por isso pode afirmar-se que o mecanismo de reação (*gas fading*) provoca o amarelecimento dos antioxidantes de base fenólica. Não foi possível identificar a causa do avermelhamento utilizando esta técnica de análise.

Quanto ao RMN também se verificou a formação de alguns compostos associados ao amarelecimento/avermelhamento utilizando o Irganox 1010 como composto fenólico que sofreu oxidação com NO_2 .

É possível afirmar que o antioxidante que obteve melhores resultados para o problema da descoloração foi o Songnox 1790, pelo que será o mais adequado para incorporar nos materiais finais de PVC. É necessário confirmar se os novos materiais cumprem as normas estabelecidas pelos clientes.

Relativamente à alteração efetuada num dos materiais e que consistiu na redução do teor de antioxidantes fenólicos, verificou-se que também diminuiu a tendência do mesmo para amarelecer/avermelhar, na presença de NO_2 .

O método desenvolvido em meio aquoso para a identificação do potencial de descoloração permitiu avaliar diferentes materiais. Este método de ensaio provou também ser mais seguro visto não utilizar NO em garrafa.

O novo método para a deteção de compostos fenólicos provou ser um método válido para avaliar a presença destes em algumas matérias-primas e portanto poderá ser um método utilizado pela TMG Automotive para comprovar a sua presença nas mesmas. No entanto será ainda necessário aprofundar o estudo deste método de ensaio, uma vez que já se verificou ser falível.

Através da aplicação isolada do dipropilenoglicol contido na Dabco 33-LV foi possível confirmar o conhecimento já anterior de que as aminas, seja as da Dabco, seja as contidas nas lacas de poliuretano têm influência no fenómeno de avermelhamento pois tornam o meio mais básico.

6 Avaliação do Trabalho Realizado

6.1 Objetivos Alcançados

O projeto desenvolvido teve como base o estudo dos processos químicos envolvidos na descoloração dos materiais de PVC.

Pela análise de FT-IR em conjunto com a análise de RMN é possível afirmar que o amarelecimento dos antioxidantes está associado à formação de novos compostos que incluem o grupo nitro. Pela análise de RMN sabe-se que o avermelhamento dos antioxidantes está associado à formação de estruturas quinonóides.

As quantidades de antioxidantes presentes nas composições também devem ser controladas já que se confirma que uma elevada quantidade destes componentes pode danificar mais rapidamente o material.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Para completar o estudo dos fenómenos de descoloração realizaram-se outros testes laboratoriais que não tinham por base a oxidação com o NO como o método da ISO 105 X-18 e a utilização de ácido ascórbico para provocar a oxidação.

Também se testou em laboratório qual seria o prazo de validade da Dabco 33-LV (67 % dipropilenoglicol e 33 % Trietilenodiamina). Outro estudo feito foi também o prazo de validade da solução de nitrito de sódio, usada tanto no método de avermelhamento em meio aquoso como no método para a deteção de compostos fenólicos.

Fez-se ainda o teste de substituição da Dabco 33-LV por uma base inorgânica (NaOH) mas não se obtiveram os mesmos resultados.

6.3 Propostas para o trabalho no Futuro

Uma das limitações deste projeto foi a não existência de uma garrafa que fornecesse NO_2 , o que contribuiu para a impossibilidade de confirmação da estequiometria das reações.

Para aumentar o conhecimento sobre estes fenómenos sugerem-se algumas propostas:

- Substituição do NO por NO₂ para que se confirme que os compostos amarelados e avermelhados são dependentes da oxidação com NO₂;
- Arranjar máscaras adequadas para possibilitar o uso de NO₂ para se poder continuar o estudo na câmara com fornecimento contínuo do mesmo. Realizar ensaios para avaliar a influência dos fatores temperatura, humidade relativa e concentração do NO₂;
- Estudar novamente o comportamento do Cyanox 1790 (com nova amostra);
- Tentar substituir o antioxidante fenólico Irganox 1010 utilizado pelo Songnox 1790 nos materiais de PVC e proceder à sua caracterização;
- Analisar os espectros de ¹³C RMN;
- Continuar o estudo das amostras Garmex que se encontram a sofrer oxidação no armazém da empresa;
- Encontrar técnicas de análise que permitam comparar as estruturas moleculares cromóforas obtidas através de métodos de ensaio com as que surgem na realidade (peças reclamadas).

6.4 Apreciação Final do trabalho realizado

A realização desta dissertação proporcionou o contacto com a realidade industrial e ainda o contacto com uma problemática muito atual no mundo da indústria automóvel. Permitiu ainda a aquisição de novos conhecimentos relacionados com o estudo do fenómeno de descoloração, mas também a aprendizagem do fabrico de materiais de PVC e TPO completamente desconhecidos até então.

Foi ainda importante para consolidar técnicas de análise como o FT-IR e o RMN que até então eram conhecidas vagamente.

Referências

- [1] Ebewe, R., "Polymer Science and Technology", CRC Press, United States of America, pp. 432-433, 2000.
- [2] Instituto do PVC, "A fabricação do PVC", http://www.institutodopvc.org/publico/?a=conteudo&canal_id=39&subcanal_id=40, Acedido a 26-Nov-2014.
- [3] eCycle, "PVC", <http://www.ecycle.com.br/component/content/article/35/900-pvc-material-muito-usado-na-industria-pode-trazer-problemas-ambientais.html>, Acedido a 18-Jan-2015.
- [4] Instituto Nacional de Estatística, "Estatísticas da Produção Industrial 2010", Lisboa, Portugal, 2012.
- [5] AmpaCET, "Yellowing and Pinking of White PE/PP", <http://www.ampacet.com/faqs/yellowing-and-pinking-white-pe-pp/>, Acedido a 24-Nov-2014.
- [6] Barómetro Inovação, "TMG Automotive", <http://www.barometro.cotecportugal.pt/website/successpractices/case/cid/28>, Acedido a 25-Nov-2014.
- [7] TMG Automotive, http://www.tmg.pt/_automotive/pt_auto.html. Acedido a 12-Dez-2014.
- [8] Rodolfo, A.; Nunes, L. R. e Ormanji, W.; *Tecnologia do PVC*. São Paulo, 2006.
- [9] Anónimo, "PVC 2014", The twelfth International PVC Conference, Alemanha, 2014.
- [10] US Webcon, "Knife Coating", <http://www.uswebcon.com/kor.htm>. Acedido a 12-Dez-2014.
- [11] Paoli, M. de, "Degradação e Estabilização de Polímeros", 2ª edição, São Paulo, Brasil, 2008.
- [12] Kuhn, D. T.; "Discolorations of White Plastics," Kronos International, vol. Inc. 51373. Kronos International, Inc., Leverkusen, Alemanha.
- [13] "Reação de estabilização", http://www.chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/degradacao_estabilizacao/72_mecanismos_dos_estabilizantes.html, Acedido a 20-Out-2014.
- [14] Dallarosa, J. B.; "Estudo da Formação e Dispersão de Ozônio Troposférico em Áreas de Atividade de Processamento de Carvão aplicando Modelos Numéricos", Tese de Pós-graduação em Sistemas Remotos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2005.

- [15] TenCate, "Gas Fading", <http://www.tencate.com/emea/grass/products-and-services/product-advisory/gas-fading.aspx>, Acedido a 19-Set-2014.
- [16] Mozeto, A. A., "Química Atmosférica", Caderno Temáticos de Química Nova na Escola, Edição Especial, Maio 2001.
- [17] Edge, M.; Liauw, C. M.; Allen, N. S. e Herrero, R.; "Surface pinking in titanium dioxide/lead stabiliser filled PVC profiles", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, no. 10, pp. 2022-2040, Outubro 2010.
- [18] Pereira, J. M.; "Estudo dos processos químicos envolvidos na descoloração de materiais PVC/PUR", Tese de mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2014.
- [19] Anónimo, "Aromatic Amines", Wright State University, Dayton, Estados Unidos da América.
- [20] Lytle, J., "Synthesis of an Azo Dye", <http://pt.scribd.com/doc/49001508/Synthesis-of-an-Azo-Dye>, Acedido a 12-Dez-2014.
- [21] Forezi, L. da S. M., "Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos", *Revista Virtual de Química*, vol. 3, no. 6, pp.496-503, 2011.
- [22] Anónimo, "Azo Dyes : The Synthesis of Para Red from para -Nitroaniline", Departamento de Química e Bioquímica, Universidade de Colorado, Estados Unidos da América, 2004.
- [23] e-FlexoGlobal, "Color Perception", <http://www.flexoglobal.com/flexomag/08-September/flexomag-ploumidis.htm>, Acedido a 20-Jan-2015.
- [24] Kheng, L. W., "Color Spaces and Color-Difference Equations", pp. 1-7, Departamento de Ciências de Computação, Universidade de Singapura, Singapura, 2002.
- [25] "Têxteis - Ensaio de Solidez da cor - Parte A05 - Avaliação instrumental da alteração da cor para classificação na escala cinza, in ISO 105-A05," *NP EN ISO 105-A05*. p. 8, 1998.
- [26] Stuart, B.; George, W. O. e McIntyre, P. S., "Modern Infrared Spectroscopy: analytical chemistry by open learning", John Wiley & Sons Ltd, Nova Jersey, Estados Unidos da América, 1998.
- [27] Duncan, A. B. F.; Matsen, F. A.; Gordy, W.; Sandorfy, C.; Jones, R. N. e West, W., "Chemical Applications of Spectroscopy", Interscience Publishers, Inc., Nova Iorque, Estados Unidos da América, 1956.
- [28] Santos, L., "Documentação de Apoio às Aulas Teóricas - Química Orgânica II", Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2013.
- [29] Anónimo, "Discolouration and Gas Fade in Polymers", BASF The Chemical Company, Alemanha, 2015.

- [30] ISIC, Institute of Chemical Sciences and Engineering, "NMR Predict", http://www.nmrdb.org/new_predictor/index.shtml?v=v2.12.1, Acedido em Nov-2014.
- [31] Paquette, L. A. e Farley, W. C.; "The Chloramine-Induced Oxidative Dimerization of Phenols", Columbus, Ohio, 1967.
- [32] "Avaliação de Amarelecimento Fenólico dos Materiais", in ISO 105 X-18, p. 9, 2008.

Anexo 1 Determinação da quantidade mássica de antioxidante através da estequiometria de reação proposta com o NO₂.

Considerando o mecanismo de reação proposto entre os compostos fenólicos e o NO₂ determinou-se a massa necessária de cada antioxidante em estudo para a realização dos ensaios laboratoriais.

Por cada grupo fenol presente na molécula, considera-se que reage uma molécula de NO₂. O NO₂ tem uma massa molar de 46,01 g·mol⁻¹. Na tabela 11 apresenta-se as especificações de cada antioxidante estudado.

Tabela 11. Características de cada antioxidante estudado.

	Songnox 1010	Songnox 3114	Songnox 1790
Fórmula Química	C ₇₃ H ₁₀₈ O ₁₂	C ₄₈ H ₆₉ N ₃ O ₆	C ₄₂ H ₅₇ N ₃ O ₆
Massa molar (g·mol ⁻¹)	1177,6	784,1	699,9
Grupos fenólicos	4	3	3

Para realizar os cálculos necessários, assumiu-se que a quantidade de NO₂ injetada seria constante e igual à de NO utilizada no método de ensaio TMG 332, ou seja, um volume de 12 mL retirado da garrafa a 3 bar. Aplicou-se então a equação A1.1.

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2 \quad (\text{A1.1})$$

onde, P₁ é a pressão de 3 bar que está dentro da seringa, V₁ é o volume estipulado pelo método, 12 mL, P₂ será a pressão no frasco, que será a pressão atmosférica e V₂ será o volume ocupado do gás.

Aplicando depois a equação dos gases ideais, apresentada na equação A1.2 e considerando que não há perdas determina-se o número de moles de NO₂ que se terá no ensaio.

$$PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT} \quad (\text{A1.2})$$

onde, P é a pressão atmosférica, V é o volume calculado anteriormente, R é a constante dos gases ideais (R=0,08206 L·atm·(K·mol)⁻¹), T a temperatura em que se realiza o ensaio em Kelvin, e n o número de moles que se pretende determinar.

De seguida, utiliza-se a equação A1.3 para determinar a massa que será necessária de cada antioxidante.

$$n = m/M \quad (A1.3)$$

onde, n é o número de moles calculado, M a massa molar em $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ de cada antioxidante e m a massa que será obtida.

Considerando as moléculas de cada antioxidante e considerando também o mecanismo de reação proposto na literatura, na tabela 12 apresenta-se a estequiometria de reação para cada antioxidante bem como a massa que será necessária para que se seja concordante com a estequiometria da reação.

Tabela 12. Massa necessária de cada antioxidante tendo em conta a estequiometria de reação.

	Proporção estequiométrica (antioxidante + NO_2)	Massa de antioxidante (g)
Songnox 1010	1 mol + 4 mol	0,43
Songnox 3114	1mol + 3 mol	0,38
Songnox 1790	1mol + 3 mol	0,34

Anexo 2 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

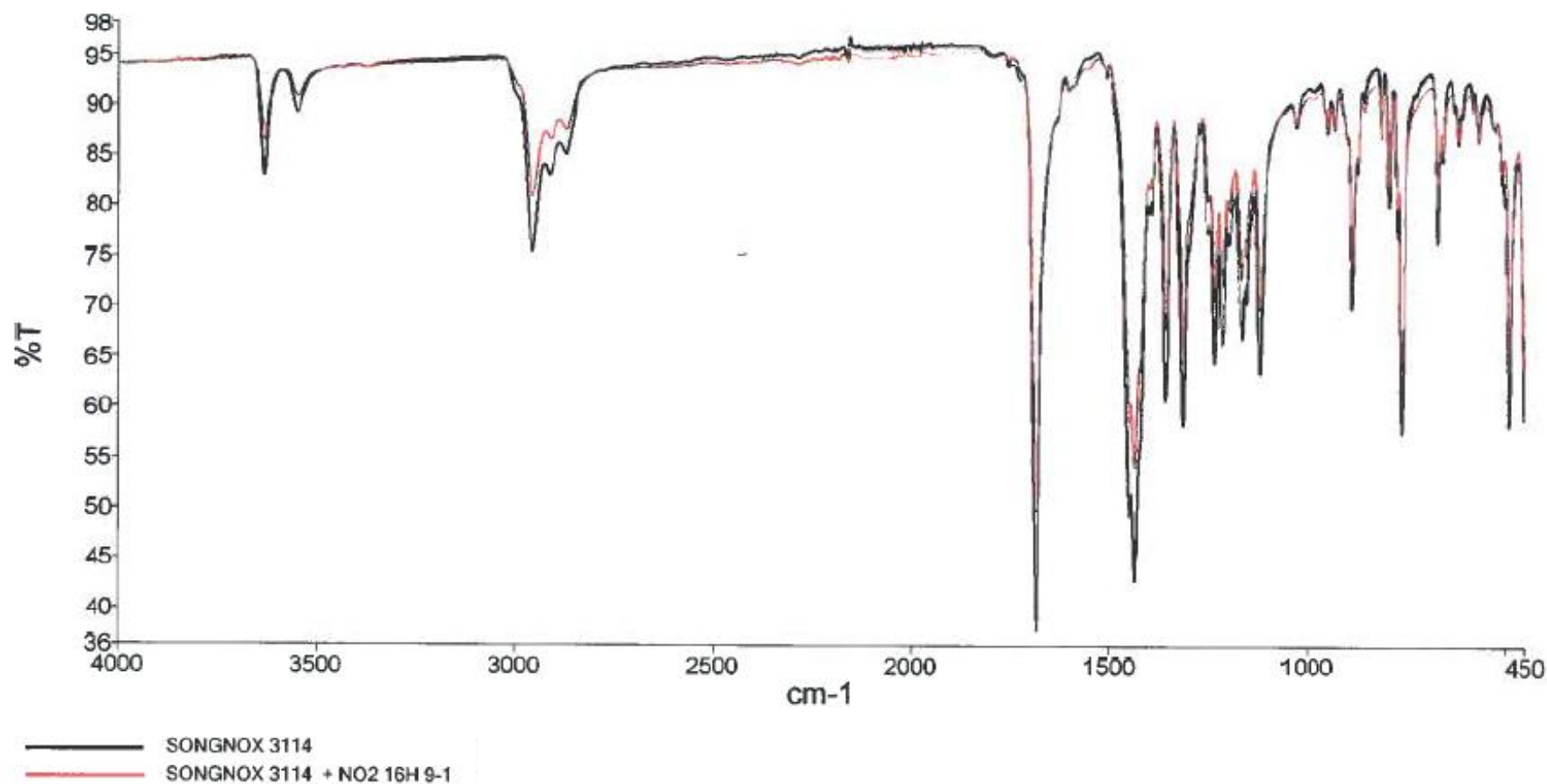


Figura 53. Espectro de FT-IR do antioxidante Songnox 3114 e do sistema Songnox 3114/NO₂.

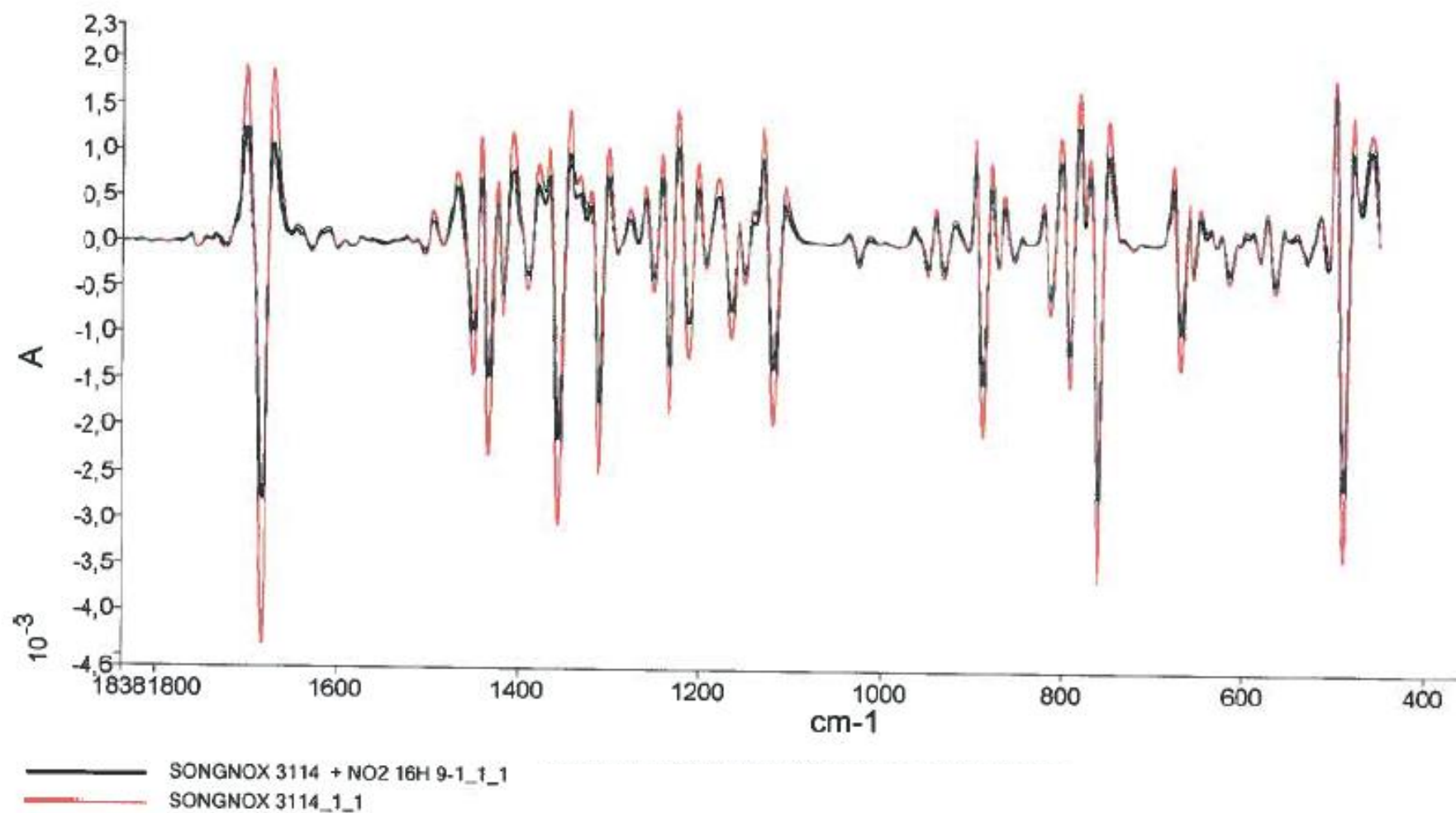


Figura 54. Tratamento de segundas derivadas para a zona da impressão digital dos espectros de FT-IR do antioxidante Songnox 3114 puro e do sistema Songnox 3114/NO₂.

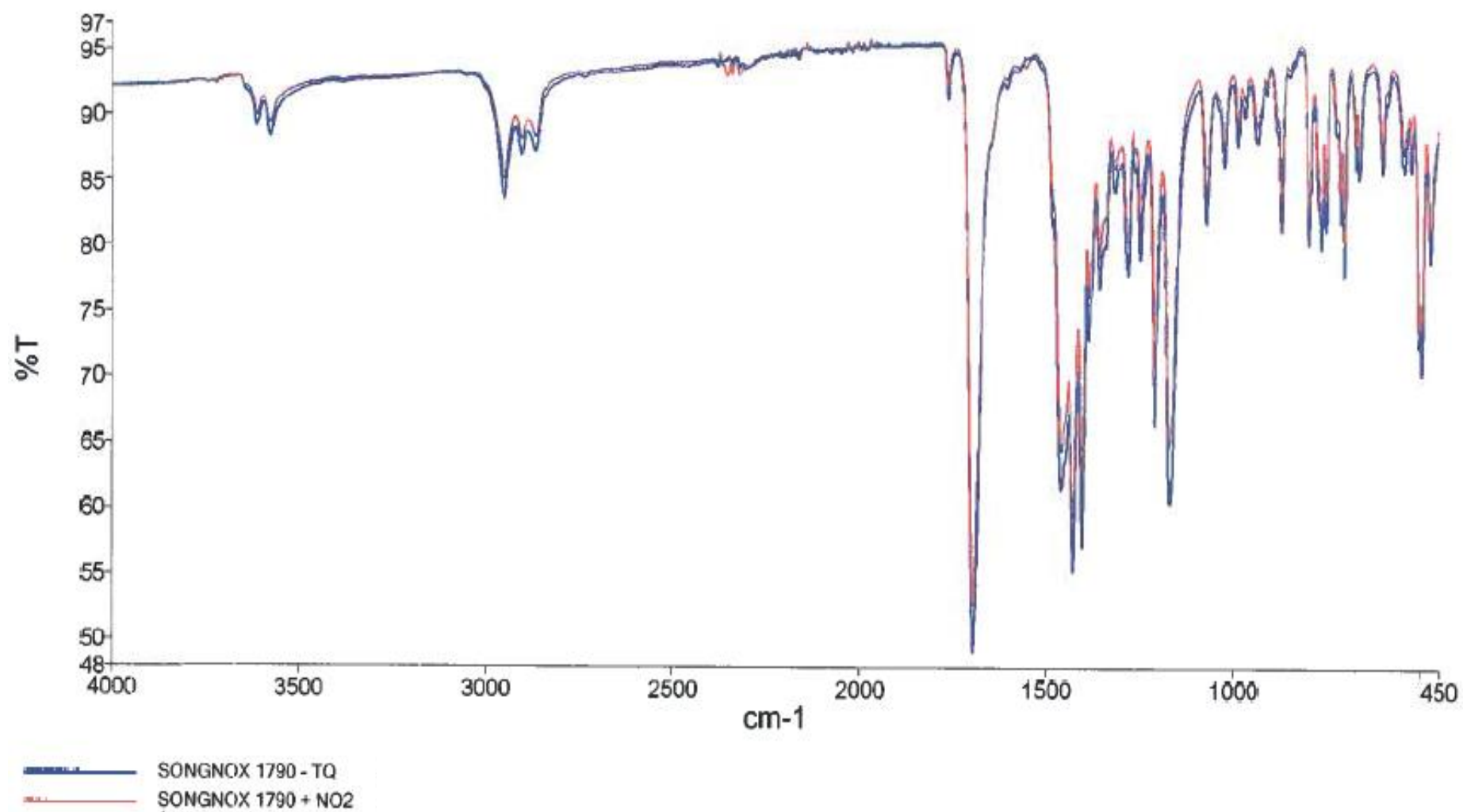


Figura 55. Espectro de FT-IR do antioxidante Songnox 1790 puro e do sistema Songnox 1790/NO₂.

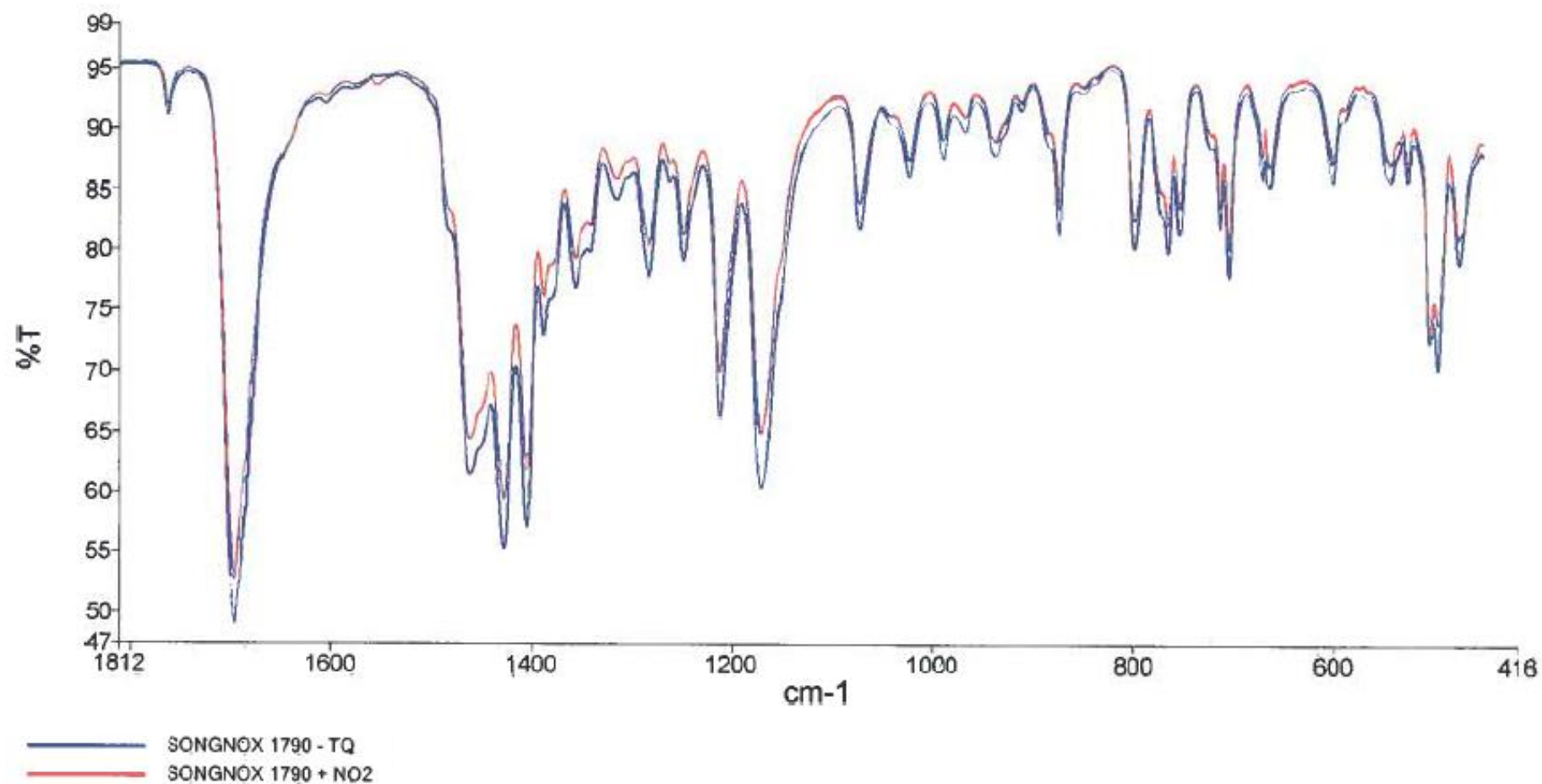


Figura 56. Zona da impressão digital do Songnox 1790 e do sistema Songnox 1790/NO₂.

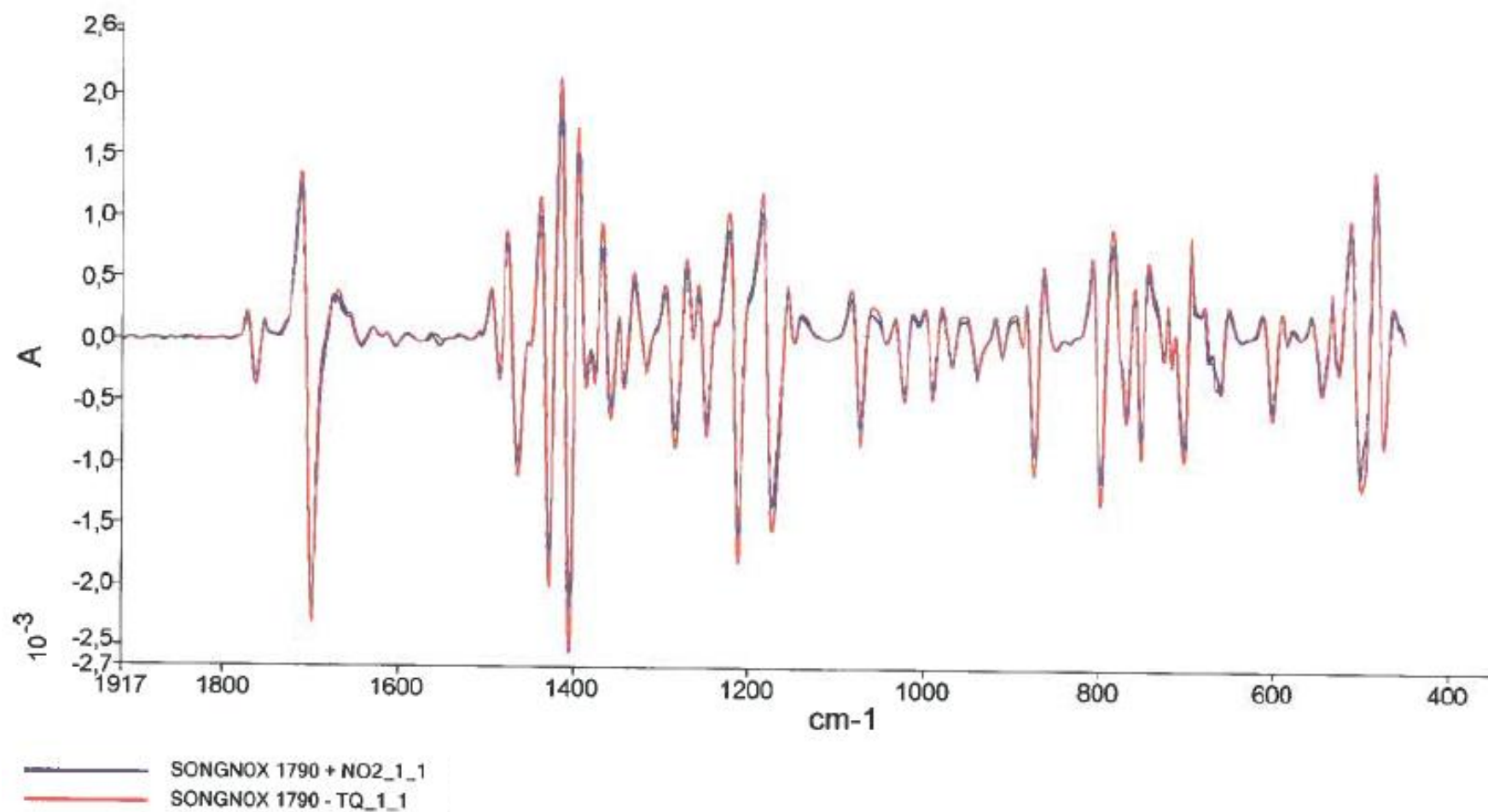


Figura 57. Tratamento da segunda derivada da zona da impressão digital dos espectros de FT-IR do Songnox 1790 e do sistema Songnox 1790/NO₂.

Anexo 3 Dabco 33-LV

A utilização da Dabco 33-LV para provocar o meio básico nos testes laboratoriais levou a estudar o prazo de validade que esta teria e qual seria a possibilidade de produzir a mesma no laboratório da TMG Automotive para que fosse possível assegurar que a sua composição seria somente a amina e o álcool para a dissolver. Na figura 58 apresenta-se a estrutura da amina utilizada nos ensaios que é a trietilenodiamina.

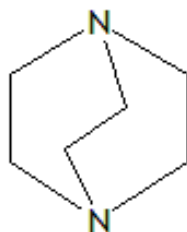


Figura 58. Estrutura da trietilenodiamina.

A Dabco 33-LV é constituída por 33% desta amina e 67% de um álcool que é o Dipropilenoglicol. Apresenta-se na tabela 13 a constituição teórica da Dabco 33-LV bem como as propriedades de cada componente.

Tabela 13. Propriedades dos componentes da Dabco 33-LV.

	ρ (g·cm ⁻³)	M (g·mol ⁻¹)	Fórmula Química	Nº do CAS
Dipropilenoglicol	1,02	134,17	C ₆ H ₁₄ O ₃	25265-71-8
Trietilenodiamina	-	112,17	C ₆ H ₁₂ N ₂	280-57-9

A Dabco 33-LV é constituída por 33 % de trietilenodiamina e 67 % de dipropilenoglicol. Assim utilizando estas propriedades decidiu-se colocar 5 mL de dipropilenoglicol aos quais será necessário adicionar 2,1 g de trietilenodiamina. Para que a amina se dissolvesse teve que se aquecer a mistura até aos 80 °C.

Anexo 4 Método ISO 105 X-18

Realizou-se o método experimental descrito na ISO 105 X-18 para que fosse possível determinar a reação química presente neste método.[32] Na figura 59 apresenta-se o esquema reacional aplicado.

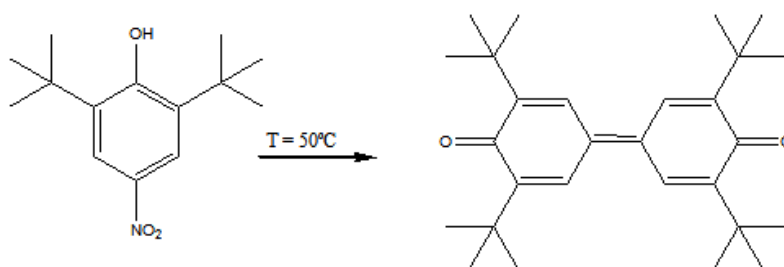


Figura 59. Mecanismo da reação do método ISO 105 X-18.

Utilizou-se um tecido de controlo de poliamida. O papel de ensaio é tratado para que na sua constituição esteja presente o 2,6-di-*tert*-butil-4-nitrofenol, DBNP. Com o aumento da temperatura para 50 °C este componente irá migrar para os tecidos de poliamida, reagir e formar um composto amarelo.

Testaram-se diferentes materiais para entender o mecanismo deste método de ensaio. Os materiais em teste foram: uma malha 100 % poliamida usada pela TMG Automotive, uma malha 100 % algodão, uma malha contendo 65 % de poliéster e 35 % de algodão. Na tabela 14 apresentam-se os resultados obtidos.

Tabela 14. Resultados obtidos para a alteração da cor dos diferentes materiais analisados.

Referência	Grau de alteração de cor	ΔE^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
Tecido PA de acordo com o método ISO 105 X-18	1	31,34	-2,15	-6,18	30,65
Malha 100 % CO	4-5	0,63	-0,10	-0,22	0,58
Malha 65/35 PES/CO	4-5	0,43	-0,10	-0,13	0,40
Malha PA	1	23,47	-1,40	-5,15	22,86

Como se pode verificar pela tabela anterior, as malhas de 100 % algodão e de 65 % de poliéster e 35 % algodão não apresentam praticamente alteração de cor, enquanto que tanto o tecido de controlo de poliamida como a malha de poliamida usada pela

TMG Automotive apresentam uma tonalidade bastante amarela o que era de prever pelo mecanismo de reação proposto para o método apresentado.

Foi feita a tentativa de aplicar este método de ensaio a alguns materiais da TMG Automotive mas não se verificou nenhuma descoloração.